

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年8月25日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/078159 A1

(51) 国際特許分類⁷: C25B 1/10, 15/08, B09B 3/00 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社桂原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 11 番 1 号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002417

(22) 国際出願日: 2005年2月17日 (17.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および

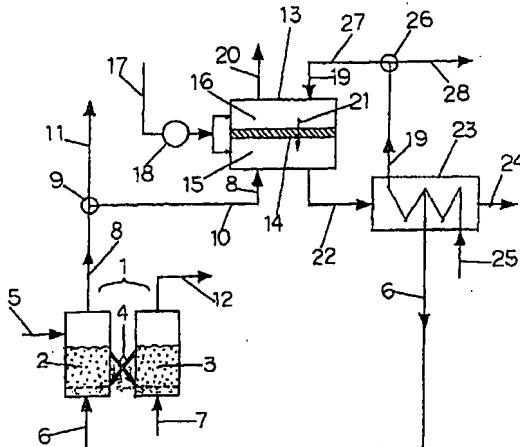
(26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松村 知 (MATSUMURA, Chi) [JP/JP]; 〒2520813 神奈川県藤沢市亀井野 3207-37 Kanagawa (JP). 大下 孝裕 (OSHITA, Takahiro) [JP/JP]; 〒2260021 神奈川県横浜市緑区北八朔町 1502-36 Kanagawa (JP). 上野 修一 (UEENO, Syuichi) [JP/JP]; 〒2450008 神奈川県横浜市泉区弥生台 61-16 Kanagawa (JP). 三沢 秀行 (MISAWA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒2260011 神奈川県横浜市緑区中山町 330-3-1008 Kanagawa (JP).

(30) 優先権データ:
特願2004-042019 2004年2月18日 (18.02.2004) JP
特願2004-042021 2004年2月18日 (18.02.2004) JP
特願2004-042022 2004年2月18日 (18.02.2004) JP
特願2004-042024 2004年2月18日 (18.02.2004) JP
特願2004-042043 2004年2月18日 (18.02.2004) JP
特願2004-042044 2004年2月18日 (18.02.2004) JP

/続葉有/

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING HYDROGEN

(54) 発明の名称: 水素の製造方法及び装置



(57) Abstract: A method for producing hydrogen wherein use is made of a high temperature steam electrolysis apparatus having an electrolysis vessel being partitioned into the anode side and the cathode side by the use of a solid oxide electrolyte film as a diaphragm, steam is fed to the above cathode side and a reducing gas is fed to the anode side, and steam electrolysis is carried out at a high temperature, characterized in that the reducing gas and the steam fed to the electrolysis vessel has a temperature of 200 to 500°C. The above temperature range for the reducing gas and the steam fed to the electrolysis vessel has been found to be an optimum temperature range, as a result of taking the heat balance within the vessel into consideration, in a high temperature steam electrolysis apparatus wherein a solid oxide electrolyte film is used, a reducing gas is fed to the anode side and steam is fed to the cathode side, an oxygen ion is allowed to react with said reducing gas on the cathode side, to thereby generate a concentration gradient for an oxygen ion and thus reduce an electrolysis voltage.

(57) 要約: 固体酸化物電解質膜を用い、還元性ガスを陽極側に、水蒸気を陰極側に供給し、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、電解電圧を低減させる高温水蒸気電解装置において、電解槽内部での熱バランスを考察し、供給する還元性ガス及び水蒸気の最適温度を見出す。 本発明は、固体酸化物電解質膜を隔膜と

WO 2005/078159 A1

/続葉有/



萩原 正弘 (HAGIWARA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2330003
 神奈川県横浜市港南区港南 6-20-13 Kanagawa
 (JP). 白沢 至 (SHIRASAWA, Itaru) [JP/JP]; 〒2840001
 千葉県四街道市大日 120-4 Chiba (JP). 横田 洋
 (YOKOTA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2440815 神奈川県横
 浜市戸塚区下倉田町 18-1-1022 Kanagawa
 (JP). 内野 章 (UCHINO, Akira) [JP/JP]; 〒3430011 埼
 玉県越谷市増林 5921-3 Saitama (JP). 早川 淳一
 (HAYAKAWA, Junichi) [JP/JP]; 〒2450061 神奈川県
 横浜市戸塚区汲沢 1-23-19 Kanagawa (JP). 井坂
 信一 (ISAKA, Shinichi) [JP/JP]; 〒1690074 東京都新
 宿区北新宿 3-29-5 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杜本 一夫, 外 (SHAMOTO, ICHIO et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

明細書

水素の製造方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、高温の水蒸気を電気分解することによって高純度の水素を製造する方法と装置とに関するものである。

背景技術

[0002] 水素と一酸化炭素を主成分とする還元性ガスは、一酸化炭素を水蒸気改質で水素化した後に水素を分離精製して化学工業用や燃料電池用燃料などに有效地に利用できる。しかし、最近実用化に近い技術として期待されている高分子電解質燃料電池では白金を触媒として使用しているために燃料の水素中に含まれる一酸化炭素をほぼゼロにする必要があり、高純度水素を得るためにガス改質・精製が煩雑であり操作性や経済性が問題となる。また、熱分解ガスで発電した電力を利用する電解法では比較的簡単な構成で高純度の水素が得られるが、電力消費が極めて大きい。これらの水素製造法に対して、水蒸気を800°C程度の高温で電解することによって、熱エネルギーを水の分解に利用することで電解電圧を下げて電解電力の低減を図る高温水蒸気電解法がある。しかしながら、この方法でもなお水の分解エネルギーの60%以上を電力で補う必要がある。この高温水蒸気電解法の改善策として、米国特許6,051,125では、電解槽の陽極に天然ガスを供給して陽極側への酸素移動に要する電解電圧を低下せしめる方法が提案されているが、この方法は高価な天然ガスを消費する欠点があるのみならず天然ガスと酸素の反応で析出する炭素による電極の汚染を防止する対策が必要になるなどで、実用上問題がある。

[0003] かかる課題を解決するための手段として、本発明者らは、先に、(1)廃木材・生ごみなどのバイオマスの熱分解ガスが水素と一酸化炭素を主成分とする還元性ガスであること、(2)高温水蒸気電解槽の陽極側に(1)の還元性ガスを供給して陽極側で酸素イオンと反応させることにより電解電圧を大幅に下げ得ること、(3)水素と一酸化炭素を主成分とする(1)の還元性ガスの酸化反応では炭素の析出がなく電極を汚染する恐れがないこと、などの諸事実に着目して、上記還元性ガスを高温水蒸気電解槽

の陽極側に供給して、電解電圧を下げた水素の製造装置を提案し、特許出願した(特願2002-249754号)。当該特許出願で提案した発明は、固体酸化物電解質を隔膜として使用し、該隔膜を電解槽内に配置して電解槽を陽極側と陰極側とに仕切った高温水蒸気電解槽を用いて水蒸気の電気分解によって水素を製造するにあたって、電解槽の陰極側に高温の水蒸気を供給すると共に電解槽の陽極側に還元性ガスを供給することにより、電解槽の陽極側において酸素イオンと還元性ガスとが反応することにより、酸素イオンの濃度勾配が生じて、これにより陽極側への酸素移動に要する電圧を低下せしめるというものである。かかる装置においては、700~800°Cの高温で水蒸気を分解すると共に、陽極側での酸素の濃度勾配を生じさせることで、極めて効率よい高純度水素の製造を可能にしている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記の高温水蒸気電解装置において、電解槽内部での熱バランスを考察し、供給する還元性ガス及び水蒸気の最適温度を見出すことを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 上記で説明したような高温水蒸気電解槽において、水素ガスと一酸化炭素の混合ガスを還元性ガスとして電解槽の陽極側に供給して、700°C~800°Cの高温で水蒸気電解を行うときには、熱力学上の計算では電力を必要としない。しかし、実際の電解装置では陽極過電圧、陰極過電圧、抵抗損が存在するために現状では0.5V以上の過電圧を加えないと実用的な動作にならない。この過電圧は、熱として電解セルを高温に維持するためのエネルギー源となるが、陽極から排出される高温ガス、及び陰極で生成する水素が持ち出す熱を全て貯い、かつ水から水蒸気を発生させて電解セル温度まで昇温するエネルギーと比べると小さい。

[0006] 実際の装置を設計するとき、熱交換機の設計を容易にし無理なく装置を組み立てるためには、補助的な熱源を利用できることが望ましい。水蒸気電解槽内での熱収支計算を行ってみると、水蒸気または水蒸気を発生させた上、還元性ガスと水蒸気とともに200~500°C程度まで昇温できる熱源があれば、0.5V以上の過電圧により発

生する熱でエネルギー収支が合わせられる。

[0007] すなわち、本発明は、固体酸化物電解質膜を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、電解電圧を低減させる水素の製造方法において、供給する還元性ガス及び水蒸気の温度を200～500°Cとすることを特徴とする水素の製造方法である。

[0008] なお、本発明でいう「還元性ガス」とは、下記に説明する水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽の陽極側に通過してくる酸素と反応して、陽極側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味し、メタンガスや、後述する有機物の熱分解ガス、コークス炉や高炉や石油プラントなどの副生ガスなどが含まれる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明を利用した高温水蒸気電解による水素製造システムのフロー図である。

[図2]本発明にかかる高温水蒸気電解装置の概念を示す図である。

[図3]本発明を加圧水型原子力発電プラントに適用した水素製造システムの概要を示すフロー図である。

[図4]本発明を高速増殖炉型原子力発電プラントに適用した水素製造システムの概要を示すフロー図である。

[図5]本発明を高温ガス型原子力発電プラントに適用した水素製造システムの概要を示すフロー図である。

[図6]本発明を利用した沸騰水型原子力発電システムの概要を示すフロー図である。

[図7]本発明の一態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図8]本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図9]本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図10]本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図11]本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図12]本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図13]本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図14]本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図15]本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図16]本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念を示すフロー図である。

[図17]本発明の一態様にかかる水素製造方法のフロー図である。

[図18]本発明の他の態様にかかる水素製造方法のフロー図である。

[図19]本発明の他の態様にかかる水素製造方法のフロー図である。

[図20]本発明の他の態様にかかる発電方法のフロー図である。

[図21]本発明の他の態様にかかる発電方法のフロー図である。

[図22]本発明の一態様にかかる水素製造方法のフロー図である。

[図23]本発明の実施例において用いた実験装置のフロー図である。

[図24]本発明の実施例の結果を示すグラフである。

[0010] 図1において、各符号は以下の意味を有する。

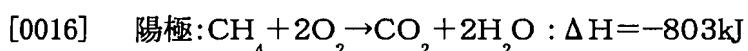
- [0011] 1 热分解炉
- 2 热分解流動層
- 3 燃焼流動層
- 4 热媒体移動層
- 5 原料
- 6 水蒸気
- 7 空気
- 8 热分解ガス
- 9 ガスの流量調整弁
- 10、11 ガスの管路
- 12 燃焼排ガス
- 13 高温水蒸気電解槽
- 14 固体酸化物電解質の隔膜
- 15 陽極側
- 16 陰極側
- 17 電力

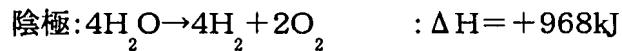
- 18 AC-DC変換器
- 19 高温水蒸気
- 20 水素
- 21 酸素
- 22 高温排ガス
- 23 热交換器
- 24 低温排ガス
- 25 純水
- 26 水蒸気の流量調整弁
- 27、28 水蒸気の管路

図1に、本発明にかかる固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造装置の基本原理を示す。

- [0012] 高温水蒸気電解槽13は、固体酸化物電解質の隔膜14によって陽極側15と陰極側16に仕切られている。高温水蒸気19を電解槽の陰極側16に、還元性ガス10を電解槽の陽極側15に供給して、電力17をAC-DC変換器18で直流に変換して電解槽に通電すると、陰極側16に供給された高温水蒸気19は電解作用で水素と酸素に分解される。生成した水素20が、高純度水素として回収される。一方、生成した酸素21は、固体酸化物電解質の隔膜14を選択的に通過して、過電圧の駆動力によって陽極側15に移動する。陽極側15では、酸素21が還元性ガス8と反応して消費され、酸素イオンの濃度勾配が形成されるので、水の電解に必要な電圧が下がり、電力消費量は大幅に低減される。
- [0013] なお、陽極側に供給される還元性ガスに水分(水蒸気)を導入することによって、電極への炭素の析出を抑えて装置の高寿命化を図ることができる。
- [0014] 本発明者らは、このような高温水蒸気電解槽内での熱収支バランスを検討した。
- [0015] 例えば、電解槽の陽極側にメタンガスを供給する場合は、電解槽の陽極側及び陰極側での反応及び反応熱は次式の通りである。

式1



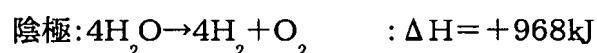
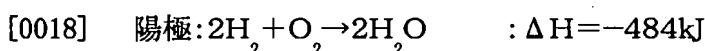


したがって、反応の熱収支はトータルでは165kJの吸熱となり、原理的に外部からの熱供給が必要となる。

[0017] また、水素と一酸化炭素を主成分とするガスを供給する場合には、電解槽の陽極側及び

陰極側での反応は次式の通りである。

式2



したがって、反応はトータルでは僅かに発熱反応 ($\Delta H = -81\text{kJ}$) となり、原理的に外部からの熱供給が必要ないことになる。

[0019] 陽極に還元性ガスを供給する固体酸化物電解質膜による高温水蒸気電解法では、熱力学的に解析したとき、電気エネルギーは殆ど必要ないこととなるが、実際には陽極過電圧、陰極過電圧、電解質の電気抵抗で消費される電圧が必要である。この過電圧は、0.5V以下にすることが省電力のために必要である。

[0020] 0.5Vの過電圧は熱となるが、その熱量は、4モルの水を電解する場合には260kJ程度である。したがって、電解槽の陽極側にメタンを供給する場合には、この過電圧による発熱が、吸熱反応のエネルギーとして利用される。しかしながら、反応の吸熱は上記で計算したように165kJであるので、トータルで $260 - 165 = 95\text{kJ}$ のエネルギーが残り、これが供給ガスを加熱する余力として利用される。

[0021] 次に、この95kJのエネルギーで、供給ガスをどの程度加熱できるかについて考察する。電解槽の陽極側にメタンを供給する場合、メタンの熱容量が約 $50\text{J}/\text{deg}\cdot\text{mol}$ なので、例えばメタンを400°C温度上昇させる場合に必要なエネルギーは $20\text{kJ}/\text{mol}$ 程度である。一方、陰極側に供給される水蒸気は、メタンの4倍モル使用されるので、水蒸気の熱容量約 $37\text{J}/\text{mol}$ から、これを400°C温度上昇させるのに必要なエネルギーは 60kJ 程度となる。この合計は約 80kJ なので、上述の95kJの余剰エネルギーで、メタン及び水蒸気を加熱して400°C温度上昇させることになる。す

なわち、例えば、400°Cの還元性ガス及び水蒸気を本発明にかかる高温水蒸気電解槽に供給すれば、過電圧による余力のエネルギーで約800°Cまで昇温できることになる。

[0022] したがって、高温水蒸気電解槽の陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する高温水蒸気の温度を300～500°Cとすれば、0.5Vの過電圧をかけることによって、過電圧による発熱によって電解槽内での温度を700～900°Cとすることができる。効率的に高温水蒸気電解によって高純度の水素を製造することができる。

[0023] また、より高い過電圧をかける場合には、電解槽内での温度上昇をより高くすることができる。よって、実用性を考慮すると、本発明によれば、高温水蒸気電解槽の陽極側へ供給する還元性ガスの温度及び陰極側に供給する高温水蒸気の温度は、一般に200～500°Cであり、300～500°Cがより好ましく、350～450°Cが更に好ましい。

[0024] 電解槽の陽極側に、還元性ガスとして一酸化炭素と水素の混合ガスを供給する場合の熱バランスについても上記と同様の熱収支の考察を行うことができ、メタンの場合よりも更に熱収支が良いため、例えば高温水蒸気電解槽の陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する高温水蒸気の温度を200～500°Cとすれば、0.5Vの過電圧をかけることによって、過電圧による発熱によって電解槽内での温度を700～1000°Cとすることができる。効率的に高温水蒸気電解によって高純度の水素を製造することができる。

[0025] なお、高温水蒸気電解槽の陽極側或いは陰極側に供給するガスの温度を測定装置で測定し、制御装置を介して、その測定温度に応じて供給する過電圧の値を変えることによって、電解槽内の温度を所望の温度に制御することができる。即ち、供給するガスの温度が比較的高ければ、過電圧の値を例えば0.5Vから低下させて電解槽内の温度を700°C～1000°Cの範囲内に維持し、一方、供給するガスの温度が比較的低い場合には、過電圧の値を例えば0.5Vから上昇させて電解槽内の温度を700°C～1000°Cの範囲内の維持することができる。

[0026] なお、高温水蒸気電解槽の陽極側に供給する還元性ガスとして、有機物の熱分解により発生させた還元性ガスを使用する場合は、原理的にはトータルで発熱反応に

なるものの、不純物として二酸化炭素や窒素を含むことから、必ずしもメタンより有利とは言えない。

[0027] なお、上記の値は熱ロスなどを考慮していない計算上の熱収支なので、実際にはもう少し加熱する必要がある。しかし、メタンに関しては加熱に要する熱量がたいした大きさではないことから、一旦常温にして脱硫等の前処理を行ってあまり不利にはならない。むしろ100°C以下として脱硫することが好ましい。

[0028] 本発明を利用した水素の製造システムの一具体例を図1を参照して説明する。

[0029] 図1において、熱分解炉1は水蒸気6を流動化ガスとする熱分解流動層2と、空気7を流動化ガスとする燃焼流動層3、および熱媒体移動層4で構成されている。廃木材・生ごみなどのバイオマスを有機物原料とする原料5は熱分解流動層2に供給されて熱媒体(砂)の熱で熱分解され、ここで水素と一酸化炭素を主成分とする還元性の熱分解ガス8及びチャー類に分解される。生成したチャー類は熱媒体と共に熱媒体移動層4を通って熱分解流動層2に還流する。燃焼流動層3から排出される燃焼排ガス12の廃熱は別途利用することができる。また熱分解流動層2の流動化ガスとして、水蒸気6に代えて熱分解ガス8の一部を循環して使用してもよい。生成した熱分解ガス8はガスの流量調整弁9を介してガスの管路10と管路11に配分制御され、管路10のガスは高温水蒸気電解槽13の陽極側15に供給され、管路11のガスはガス貯槽(図示せず)にプールされてガスエンジン発電などに利用される。

[0030] 高温水蒸気電解槽13は、固体酸化物電解質の隔膜14によって陽極側15と陰極側16に仕切られている。高温水蒸気19を電解槽の陰極側16に、還元性ガス10を電解槽の陽極側15に供給して、電力17をAC-DC変換器18で直流に変換して電解槽に通電すると、陰極側16に供給された高温水蒸気19は電解作用で水素と酸素に分解される。

[0031] 生成した水素20が、高純度水素として回収される。一方、生成した酸素21は、固体酸化物電解質の隔膜14を選択的に通過して、過電圧の駆動力によって陽極側15に移動する。陽極側15では、酸素21が還元性ガス8と反応して消費され、酸素イオンの濃度勾配が形成されるので、酸素が陽極側に移動するのに必要な電圧が下がり、電力消費量は大幅に低減される。

[0032] 陽極側15で生成する高温排ガス22は、熱交換器23を経て低温排ガス24として系外に排出される。熱交換器23では、水25が供給され、水蒸気6が生成する。生成した水蒸気6は、上記に説明した熱分解流動層2の流動化ガスとして利用することができる。また、高温の水蒸気19は、流量調整弁26を介して管路27と管路28とに配分制御され、管路27の高温水蒸気19は、高温水蒸気電解槽の陰極側16に供給される。また、管路28の高温水蒸気は、発電などに利用することができる。

[0033] 電解に要する電力17としては、低価格の夜間電力を用いたり、或いは、ガス管路11経由の余剰熱分解ガスによるガスエンジン発電や、管路28経由の余剰高温水蒸気によるスチームタービン発電などの自家発電電力を用いることができる。高温水蒸気電解槽13に供給される熱分解ガス8及び高温水蒸気19の量は、それぞれ流量調整弁9, 26によって、電解槽13の運転温度(約800°C)の維持及び入力電力量と発生水素量に見合った最適条件での運転を維持するように、自動制御するとよい。

[0034] 本願の請求項1に記載の発明は、上記に説明したように、固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られた高温水蒸気電解槽において、陽極側に還元性ガスを陰極側に水蒸気を供給することで、陽極側で酸素イオンを還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせて電解電圧を低減させる水素製造方法において、供給する還元性ガス及び水蒸気の温度を200~500°Cとすることを特徴とする方法に関する。

[0035] また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の方法において、電解槽に供給する還元性ガスと水蒸気を、電解槽から排出される反応後の高温ガス及び高温水素と熱交換されることによって温度を200~500°Cに昇温することを特徴とする方法である。この場合には、200°Cの水蒸気が使えば還元性ガスと水蒸気の温度がともに200~500°Cまで昇温されるので、0.5V以上の過電圧で熱収支が合わせられる。

[0036] また、請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の方法において、電解槽に供給する還元性ガス及び水蒸気を他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200~500°Cに昇温することを特徴とする方法である。この場合には、電解槽のオフガス(排出ガス)を熱交換して利用する必要はない。

[0037] また、請求項4に記載の発明は、請求項1に記載の方法において、電解槽に供給する還元性ガスに高温ガスを加えることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする方法である。この場合には、電解槽に供給される還元性ガスの濃度は下がるが熱交換器を必要としないメリットが大きい。

[0038] また、請求項5に記載の発明は、請求項1又は4に記載の方法において、電解槽に供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスとの混合ガス並びに水蒸気を、電解槽から排出される反応後の高温ガス及び高温水素と熱交換させることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする方法である。この方法では還元性ガスをあまり希釈することなく、水素との熱交換により容易に目的の温度が得られる。

[0039] また、請求項6に記載の発明は、請求項1又は4に記載の方法において、供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスとの混合ガスを他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする方法である。200～500℃の廃熱が利用できる場合は、それを利用した還元性ガスと水蒸気の加熱により、電解槽のオフガスとの熱交換よりも容易に目的の昇温が可能となる。

[0040] また、請求項7に記載の発明は、請求項1～6のいずれかに記載の方法において、過電圧を0.5V程度に押さえる還元性ガスを利用した水蒸気電解法を使用することにより、電解電圧を必要エネルギーの20～40%の範囲で運転することを特徴とする方法である。

[0041] また、請求項8に記載の発明は、請求項1～7のいずれかに記載の方法において、供給する還元性ガスの塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度を10ppm以下とすることを特徴とする方法である。有機物の熱分解により発生させた還元性ガスやメタン発酵により得られる還元性ガスは、通常かなりの硫黄分や塩酸等の腐食性ガスを含んでいるので、水蒸気電解用の電極に取っては非常に有害であり、これら有害成分の除去することが極めて好ましい。還元性ガスは水蒸気と異なり常温のガスでも潜熱が無いため常温からの昇温が容易である。

[0042] また、請求項9に記載の発明は、請求項1～8のいずれかに記載の方法において、供給する還元性ガスが有機物の熱分解で生成した還元性ガスであり、スクラバーなどで洗浄・除塵したものであることを特徴とする方法である。この場合には、湿式の除

塵により還元性ガス中に水分が混入するが、この水分は一酸化炭素との改質反応に使われる。

- [0043] また、請求項10に記載の発明は、請求項1～8のいずれかに記載の方法において、供給する還元性ガスが製鉄プラントのコークス炉や高炉で生成する副生ガスであることを特徴とする方法である。
- [0044] また、請求項11に記載の発明は、請求項1～8のいずれかに記載の方法において、供給する還元性ガスが石油プラントの副生ガスであることを特徴とする方法である。
- [0045] また、請求項12に記載の発明は、請求項9に記載の方法において、熱分解原料の有機物を廃木材・生ごみなどのバイオマス及び石油残渣とすることを特徴とする方法である。
- [0046] また、請求項13に記載の発明は、上記記載の方法を実施するための装置に関し、すなわち、固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、更に、電解槽に供給される還元性ガス及び水蒸気を200～500℃に昇温する手段を具備することを特徴とする水素の製造装置である。
- [0047] また、請求項14に記載の発明は、請求項13に記載の装置において、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給するガスの管路と、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路のそれぞれに流量制御弁を設けて運転条件を最適制御することを特徴とする装置である。
- [0048] また、請求項15に記載の発明は、請求項14に記載の装置において、電解槽の陽極側および陰極側のガス出口ラインに温度計を設け、温度が一定になるように、該流量制御弁を制御することを特徴とする装置である。
- [0049] 本発明によれば、電力や都市ガスなどの高価なユーティリティの消費を抑え、且つ比較的簡単な構成と運転障害の少ない方法で、低価値のバイオマスなどから高分子電解質燃料電池の燃料として利用可能な高純度の水素を経済的に製造することができる。
- [0050] また、本発明の第2の態様は、固体酸化物電解質膜を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極

側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、陰極側に供給する水蒸気として、原子力発電プラントの蒸気発生器からの水蒸気の一部を直接使用することを特徴とする方法を提供する。

- [0051] 石炭、石油等の化石燃料、ウラン、太陽光等の一次エネルギーに対し、一次エネルギーから変換された電気、ガス、ガソリン等を二次エネルギーと呼び、地球上には単体(H_2)としては存在しない水素もこれに含まれる。
- [0052] 一次エネルギーのうち、石炭、石油、天然ガスは何千一何億年かけて地球に蓄えられたもので、ある意味では太陽エネルギーが固定されたものとも言える有限なエネルギーである。
- [0053] 第二次大戦以降、それまでの石炭主体から使い易い石油主体へと一次エネルギーがシフトするにつれてその使用量も急増した結果、現在の石油埋蔵量は30～50年分と予測され、石油生産も2010年過ぎを目処に落ち込んでくると言われている。事実、現在既に石油の重質化と硫黄分の増加が生じており、軽質化と深度脱硫のための水素需要は年々増加している。
- [0054] 他方、 CO_2 排出量は1900年以降急激に上昇し、その結果、大気中の CO_2 濃度は1800年の280ppmから2000年には360ppmに上昇した。これが過去1世紀の間の0.6℃の平均気温上昇の原因とする説が有力であり、2100年までにさらに1.4～5.8℃の平均気温の上昇の可能性が指摘されている。
- [0055] その他、 SO_x 、 NO_x の排出も深刻な問題であり、今後急速な発展が予想される途上国での排出量の増加が懸念される。いずれにしろ地球環境は一旦悪化すると簡単には元に戻らないとの認識が必要である。
- [0056] このためCOP3京都議定書では、日本での目標として温室効果ガスを2008～2012年の間に1990年を基準として6%削減することが盛り込まれた。日本では温室効果ガスの約88%がエネルギー起源の CO_2 であり、メタンや代替フロン等は数%に過ぎない。2010年の温室効果ガスの排出量増加は、現在の伸びからすると8～9%であり、従ってその時点での14～15%の削減が要求されるが、京都メカニズムによる森林吸収を3.7%とすると、実質的に10.3～11.3%の削減が必要となる。このため政府としては省エネ、コジェネ等による効率向上の他、新エネルギーの積極的導入

を図り、2010年で全一次エネルギーの3.2%を新エネルギーとすることを目標としている。

[0057] 二次エネルギーのうち、電気エネルギーは電力網が完備された状態では使い易く、またエネルギーを作る際は別として、使用する時には何の公害物質も出さないクリーンなエネルギーであり、今後も穏やかながら着実に需要が増大する傾向にある。電気エネルギーの最大の欠点は貯蔵出来ないことである。このため、電気はその利用量に合わせて発電しているのが現状であり、使用のピーク時に合わせて過大な設備を有しておく必要がある。今後期待される風力や太陽光等の自然エネルギーは間欠的にしか得られず、使用ピーク時に合わないことが多い。したがって、これらのエネルギーの有効利用を図るためにも貯蔵、輸送が可能な二次エネルギーが必要である。

[0058] 水素は物質として貯蔵、輸送が可能で、天然には存在しないが比較的簡単な方法で製造することができ、特に水を電気分解して得る場合には原料は無尽蔵である。また、使用後は再び水として原料を補充することができ、このサイクルは化石燃料と異なり極めて短い時間で完結する。このように水素と電力は電気化学システム(水電解あるいは燃料電池)を通じて互換性があり、全ての一次エネルギーから得られるクリーンなエネルギーであると言える。

[0059] 以上のように有限な化石燃料と地球環境の保護という観点からは、本来、水素エネルギー・システムのゴールは再生可能エネルギーのみで成り立つことであるが、そのためにはまだまだ困難な技術的課題が残されており、実現まで少なくともあと30~40年は必要と言われている。それまでは少なくともエネルギーを取り出す段階では、化石燃料に依存せず温室効果ガスの排出が殆ど無い原子力エネルギーを利用した水素製造が、本来あるべき姿に近く、かつ大量に水素を製造可能な技術として各方面から注目されており、1000°C近くの高温を達成出来る高温ガス炉を用いた熱化学法による水の直接分解や、天然ガス等の水蒸気改質による水素製造等が検討されている。

[0060] このような状況の中、熱分解ガスで発電した電力を利用する電解法により水素を製造する方法が提案されている。かかる方法では比較的簡単な構成で高純度の水素が得られるが、電力消費が極めて大きい。これらの水素製造法に対して、水蒸気を8

00°C程度の高温で電解することによって、熱エネルギーを水の分解に利用することで電解電圧を下げて電解電力の低減を図る高温水蒸気電解法が提案されている。しかしながら、この方法でもなお水の分解エネルギーの60%以上を電力で補う必要がある。この高温水蒸気電解法の改善策として、米国特許6, 051, 125では、電解槽の陽極に天然ガスを供給して陽極側への酸素移動に要する電解電圧を低下せしめる方法が提案されているが、この方法は高価な天然ガスを消費する欠点があるのみならず天然ガスと酸素の反応で析出する炭素による電極の汚染を防止する対策が必要になるなどで、実用上問題がある。

[0061] これらの問題点を解決する手段として、いわゆる高温水蒸気電解装置において、(1)廃木材・生ごみなどのバイオマスの熱分解ガスが水素と一酸化炭素を主成分とする還元性ガスであること、(2)高温水蒸気電解槽の陽極側に(1)の還元性ガスを供給して陽極側で酸素イオンと反応させることにより電解電圧を大幅に下げ得ること、(3)水素と一酸化炭素を主成分とする(1)の還元性ガスの酸化反応では炭素の析出がなく電極を汚染する恐れがないこと、などの諸事実に着目して、上記還元性ガスを高温水蒸気電解槽の陽極側に供給して、電解電圧を下げた水素の製造装置が提案された(特願2002-249754号)。当該特許出願で提案された装置は、固体酸化物電解質を隔膜として使用し、該隔膜を電解槽内に配置して電解槽を陽極側と陰極側とに仕切った高温水蒸気電解槽を用いて水蒸気の電気分解によって水素を製造するにあたって、電解槽の陰極側に高温の水蒸気を供給すると共に電解槽の陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことにより、電解槽の陰極側において水蒸気の電気分解によって生成した酸素イオンが固体酸化物電解質を通過して陽極側に移動し、そこで還元性ガスと反応することにより、酸素イオンの濃度勾配が生じて、これにより陽極側への酸素移動に要する電圧を低下せしめるというものである。かかる装置においては、700~800°Cの高温で水蒸気を分解すると共に、陽極側での酸素の濃度勾配を生じさせることで、極めて効率よい高純度水素の製造を可能にしている。

[0062] 上記で説明した高温水蒸気電解法は、電解槽の陽極側に還元性ガスを供給することで、陽極側の酸素を除去する方法であり、700°C~800°C或いはそれ以上の高

温で水蒸気を分解することが必要である。一方、現在原子力発電を担う主要な炉型である軽水炉、および近い将来、実用化が期待される高速増殖炉の蒸気発生器から発生する蒸気と高温水蒸気電解との組み合わせは、得られる蒸気の温度領域が軽水炉で最高約300°C、高速増殖炉で最高約500°Cと、高温ガス炉の900~1000°Cに比べ低く、高温水蒸気電解における蒸気供給源の対象とは必ずしも見なされていなかった。これは高温水蒸気電解法での電解電圧が1000°Cでの運転でも約1.3V必要であり、100°C前後のアルカリ又は固体高分子電解法での1.7~1.8Vと比べ優位差を出すためには出来るだけ高温下での運転が前提となっていたためである。

[0063] しかしながら、高温水蒸気電解の熱収支について本発明者らのグループが鋭意検討を重ねた結果、電解槽の陽極側に還元性ガスを陰極側に高温水蒸気を供給するタイプの高温水蒸気電解装置においては、供給する水蒸気並びに還元性ガスの温度が200~500°Cであっても、電解槽での約0.5V程度の過電圧によるジュール熱により、高温水蒸気電解の望ましい運転温度である700~800°Cへの昇温が可能であることを見出した。

[0064] 本発明の第2の態様は、かかる知見に基づいて、従来、自身で発電した電力を用いるアルカリ又は固体高分子電解法水素製造が唯一現実に近いとされていた軽水炉及び高速増殖炉においても、電解槽の陽極側に還元性ガスを陰極側に高温水蒸気を供給するタイプの高温水蒸気電解装置を用いることにより、アルカリ又は固体高分子電解法の30%以下の消費電力で水素製造が可能であることを見出し、完成するに至ったものである。

[0065] すなわち、本発明の第2の態様は、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、陰極側に供給する水蒸気として、原子力発電プラントの蒸気発生器からの水蒸気の一部を直接使用することを特徴とする高純度水素の製造方法に関する。

[0066] なお、本発明でいう「還元性ガス」とは、下記に説明する水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽の陽極側に通過してくる酸素と反応して、陽極側

での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味し、メタンガスや、後述する廃材や生ゴミ、バイオマスなどの熱分解ガス、コークス炉や高炉や石油プラントなどの副生ガスなどが含まれる。

[0067] 図2により、本発明にかかる固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造装置の基本原理を再度説明する。

[0068] 高温水蒸気電解槽113は、固体酸化物電解質の隔膜114によって陽極側115と陰極側116に仕切られている。高温水蒸気119を電解槽の陰極側116に、還元性ガス110を電解槽の陽極側115に供給して、電力117をAC-DC変換器118で直流に変換して電解槽に通電すると、陰極側116に供給された高温水蒸気119は電解作用で水素と酸素に分解される。生成した水素120が、高純度水素として回収される。一方、生成した酸素121は、固体酸化物電解質の隔膜114を選択的に通過して、過電圧の駆動力によって陽極側115に移動する。陽極側115では、酸素121が還元性ガス110と反応して消費され、酸素イオンの濃度勾配が形成されるので、酸素が陽極側に移動するのに必要な電圧が下がり、電力消費量は大幅に低減される。

[0069] 上記で説明したように、本発明者らのグループが、固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造装置における高温水蒸気電解槽内の熱収支バランスを検討した結果、高温水蒸気電解槽に供給する還元性ガス及び高温水蒸気の温度を200～500°C程度と低く設定することができることが見出された。したがって、本発明によれば、加圧水型原子力発電プラントの蒸気発生器で生成される200～300°Cの蒸気の一部、高速増殖炉型原子力発電プラントの蒸気発生器で生成される300～500°Cの蒸気の一部、或いは高温ガス型原子力発電プラントの蒸気発生器で生成される500～700°Cの蒸気の一部を、高温水蒸気電解槽に供給する水蒸気として、直接供給することができる。

[0070] このように、原子力発電プラントの蒸気発生器からの蒸気の一部を直接高温水蒸気電解槽へ供給することは従来技術においては提案されておらず、蒸気温度を極力高温に維持すると共に、原子炉出力を変更することなく、電力需要に合わせ、水素製造量を変更することで高い設備利用率を維持出来ることができる。特に加圧水型及び高速増殖型原子力発電プラント等の場合、原子炉で発生し一次冷却材で除去され

た熱が、蒸気発生器で二次系の軽水と熱交換されて蒸気を発生するという間接サイクルのため、生成する蒸気中には放射性物質は含まれず、製造された水素は、原子力発電所内で熱源等に使用出来るのは勿論、一般の需要先へも供給することが可能である。

[0071] 一方、陽極へ供給する還元性ガスは地域で発生する廃材、生ゴミに加え、国内の原子力発電所立地条件では比較的入手しやすい、農林及び水産業で発生するバイオマスを熱分解して容易に得ることができる。さらには、冷却水の取水口に繁殖する海生生物の消化ガスを用いることも可能である。

[0072] 次に、本発明を加圧水型原子力発電プラントに適用した水素製造システムの一具体例を図3を参照して説明する。以下の説明は、運転の一具体例について記載したもので、本発明はかかる記載に限定されるものではない。

[0073] 図3に示すシステムにおいて、原子炉201の核分裂反応により約325°Cに加温された加热水は、1次系ループを通り、蒸気発生器202に導入され、2次系との熱交換を行った後に、再び原子炉に戻される。蒸気発生器202の2次系に導入された復水は約280°Cの蒸気となり、タービン203を駆動させて発電を行った後、復水器204で冷却され復水にされた後、再び蒸気発生器202に戻される。

[0074] 一方、高温水蒸気電気分解装置205は、固体酸化物電解質(安定化ジルコニアなど)を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った装置で、その陽極側に還元性ガスを、陰極側に水蒸気を供給し、陽極側の酸素イオンを還元性ガスと反応させることにより、酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、従来法に比べて低い電解電圧により高純度水素を製造可能にした装置である。

[0075] 前述のタービン203の高圧側、或いは低圧側より抽気された200~250°Cの蒸気は、高温水蒸気電気分解装置205の陰極側に導入され、高温水蒸気電気分解により酸素イオンが除去され、高純度水素ガスとなる。生成水素ガスは冷却器206で冷却され、スクラバー207によりアンモニア、ヒドラジン等の不純物が除去された後に、水素貯留タンク208に貯留され、所内熱源、或いは一般水素需要に供することができる。ここで、原子力発電プラントの復水系には、腐食抑制剤としてアンモニア、ヒドラジンなどが含まれており、これが蒸気となって生成水素中に混入するが、上記のような後

処理を行うことによって、高純度の水素を回収することが可能となる。なお、上記の操作によって、電気分解装置105に供給される分の水が原子力発電プラントの2次系蒸気-復水系から取り出されることになるので、それに見合った量の水を2次系蒸気-復水系に補充することが好ましい。

- [0076] また、発電所に熱分解炉209を設置して、発電施設内、或いは周辺地域より収集される廃材、生ゴミ、並びに水産業や取水口のスクリーン等より回収される海洋生物等のバイオマスを熱分解処理することによってCO、メタンなどを含む還元性ガスを生成させ、これを冷却器210で冷却した後に、スクラバー211で洗浄・除塵して、塩酸及び、又は硫酸化合物の濃度を10ppm以下に低減した後、該熱分解炉209で再加温して、高温水蒸気電気分解装置205の陽極側に導入することができる。
- [0077] 電気分解装置205の陽極側に導入された還元性ガスは、酸素イオンとの化学反応により、未燃焼物を含む高温廃ガスとなり、所内ボイラーなどに補助燃料として供給することができる。
- [0078] 本装置のフローは上述の通りであるが、装置の運転は、発電プラントの電力負荷変動に対応して、タービン203の高圧側、或いは低圧側より抽気される200～250℃の蒸気流量を流量制御弁212により調整することにより、高温水蒸気電気分解装置205の陰極側に導入される水蒸気量を制御し、製造される水素量を効率的にコントロールすることができるよう構成することができる。これによって、例えば電力需要が少なくなった場合に、余剰蒸気を水素製造に用いることで、原子力発電プラントの効率的な運転を行うことが可能となる。
- [0079] 本発明によれば、従来の高温水蒸気電気分解法では使用できなかった温度条件の低い加圧水型原子力発電プラントの蒸気が、そのまま使用可能であると共に、バイオマスを有效地に利用することにより、高純度で効率的な水素製造が可能となる。
- [0080] また、他の例として、本発明を高速増殖型原子力発電プラントに適用した水素製造システムの一具体例を図4を参照して説明する。上記と同様に、以下の説明は、運転の一具体例について記載したもので、本発明はかかる記載に限定されるものではない。また、図3の構成と同様の構成については、適宜説明を省略する。
- [0081] 図4に示すシステムにおいては、原子炉201の核分裂反応で約530℃に加温され

た冷却材のナトリウムは、中間熱交換器213に導入され熱交換されて2次系ループのナトリウムを約505°Cに加温する。2次系ナトリウムは蒸気発生器202に導入され3次系復水と熱交換を行う。各ループのナトリウムは1次系、2次系の系統内で夫々、循環運転される。

- [0082] 蒸気発生器202の3次系に導入された復水は、ナトリウムと熱交換されて約480°Cの蒸気となり、タービン203を駆動させて発電を行った後、復水器204で冷却され復水にされた後、再び蒸気発生器202に戻される。
- [0083] 一方、高温水蒸気電気分解装置205は、固体酸化物電解質(安定化ジルコニアなど)を用いた装置で、その陽極側に還元性ガスを、陰極側に水蒸気を供給し、陽極側の酸素イオンを還元性ガスと反応させることにより、酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、従来法に比べて低い電解電圧により高純度水素を製造可能にした装置である。
- [0084] 前述のタービン203の高压側、或いは低压側より抽気された300~450°Cの蒸気は、高温水蒸気電気分解装置205の陰極側に導入され、高温水蒸気電気分解により酸素イオンが除去され、高純度水素ガスとなる。該水素ガスは冷却器206で冷却され、スクラバー207によりアンモニア、ヒドラジン等の不純物が除去された後に、水素貯留タンク208に貯留され、所内熱源、或いは一般水素需要に供される。なお、図3に示すシステムと同様に、上記の操作によって、電気分解装置205に供給される分の水が原子力発電プラントの3次系蒸気-復水系から取り出されることになるので、それに見合った量の水を3次系蒸気-復水系に補充することが好ましい。
- [0085] また、発電所に設置される熱分解炉209は、発電施設内、或いは周辺地域より収集される廃材、生ゴミ、並びに水産業や取水口のスクリーン等より回収される海洋生物等のバイオマスを原材料とする熱分解炉であり、ここで熱分解反応により生成されるCO、メタンなどを含む還元性ガスは、冷却器210で冷却され、スクラバー211で洗浄・除塵し、塩酸及び、又は硫酸化合物の濃度を10ppm以下に低減した後、該熱分解炉209で再加温され、高温水蒸気電気分解装置205の陽極側に導入される。
- [0086] 導入された還元性ガスは、酸素イオンとの化学反応により、未燃焼物を含む高温廃ガスとなり、所内ボイラーなどに補助燃料として供給される。
- [0087] 本装置のフローは上述の通りであるが、装置の運転は、発電プラントの電力負荷変

動に対応して、タービン203の高圧側、或いは低圧側より抽気される300～450℃の蒸気流量を流量制御弁212により調整することにより、高温水蒸気電気分解装置205の陰極側に導入される水蒸気量を制御し、製造される水素量を効率的にコントロールすることが可能なようになっている。

- [0088] 本発明によれば、従来の高温水蒸気電気分解法では使用できなかった温度条件の低い高速増殖型原子力発電プラントの蒸気が、そのまま使用可能であると共に、バイオマスを有効に利用することにより、高純度で効率的な水素製造が可能となる。
- [0089] 更に他の例として、本発明を高温ガス型原子力発電プラントに適用した水素製造システムの一具体例を図5を参照して説明する。上記と同様に、以下の説明は、運転の一具体例について記載したもので、本発明はかかる記載に限定されるものではない。また、図3及び図4の構成と同様の構成については、適宜説明を省略する。
- [0090] 図5に示すシステムにおいて、原子炉201の核分裂反応で約1000℃に加温された冷却材のヘリウムは、直接ガスタービン213を駆動させて発電した後、熱交換器214に導入され、冷却された後、再び、原子炉に戻される。この1次系ヘリウムループよりヘリウムガスをガスタービン213の下流、又は上流で一部抜出し、蒸気発生器202に導入し2次系復水と熱交換させる。蒸気発生器202を出たヘリウムガスは、熱交換器214下流側に合流され、再び、原子炉に戻される。
- [0091] 蒸気発生器202に導入された復水は、約700～900℃のヘリウムと熱交換されて約600～750℃の蒸気となり、タービン203を駆動させて発電を行った後、復水器204で冷却され復水にされた後、再び蒸気発生器202に戻される。
- [0092] 一方、高温水蒸気電気分解装置205は、固体酸化物電解質(安定化ジルコニアなど)を用いた装置で、その陽極側に還元性ガスを、陰極側に水蒸気を供給し、陽極側の酸素イオンを還元性ガスと反応させることにより、酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、従来法に比べて低い電解電圧により高純度水素を製造可能にした装置である。
- [0093] 前述のタービン203の高圧側、或いは低圧側より抽気された500～700℃の蒸気は、高温水蒸気電気分解装置205の陰極側に導入され、高温水蒸気電気分解により酸素イオンが除去され、高純度水素ガスとなる。該水素ガスは冷却器206で冷却され、スクラバー207によりアンモニア、ヒドラジン等の不純物が除去された後に、水素

貯留タンク208に貯留され、所内熱源、或いは一般水素需要に供される。なお、図3に示すシステムと同様に、上記の操作によって、電気分解装置205に供給される分の水が原子力発電プラントの2次系蒸気-復水系から取り出されることになるので、それに見合った量の水を2次系蒸気-復水系に補充することが好ましい。

- [0094] また、発電所に設置される熱分解炉209は、発電施設内、或いは周辺地域より収集される廃材、生ゴミ、並びに水産業や取水口のスクリーン等より回収される海洋生物等のバイオマスを原材料とする熱分解炉であり、ここで熱分解反応により生成されるCO、メタンなどを含む還元性ガスは、冷却器210で冷却され、スクラバー211で洗浄・除塵し、塩酸及び、又は硫酸化合物の濃度を10ppm以下に低減した後、該熱分解炉209で再加温され、高温水蒸気電気分解装置205の陽極側に導入される。
- [0095] 導入された還元性ガスは、酸素イオンとの化学反応により、未燃焼物を含む高温廃ガスとなり、所内ボイラーなどに補助燃料として供給される。
- [0096] 本装置のフローは上述の通りであるが、装置の運転は、発電プラントの電力負荷変動に対応して、タービン203の高圧側、或いは低圧側より抽気される500~700°Cの蒸気流量を流量制御弁212により調整することにより、高温水蒸気電気分解装置205の陰極側に導入される水蒸気量を制御し、製造される水素量を効率的にコントロールすることが可能くなっている。
- [0097] 本発明の第2の態様によれば、従来の高温水蒸気電気分解法では直接使用できなかった温度条件の高温ガス型原子力発電プラントの蒸気が、そのまま使用可能であると共に、バイオマスを有效地に利用することにより、高純度で効率的な水素製造が可能となる。
- [0098] 更に、本発明の第3の態様によれば、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、陰極側に供給する水蒸気として、沸騰水型原子力発電プラントの原子炉からの蒸気の一部を直接使用することを特徴とする高純度水素の製造方法が提供される。現在原子力発電を担う主要な炉型の一つである沸騰水型原子炉から排出される蒸気は、温度領域が200~300°Cと、高温ガス炉の900~1000°Cに

比べ低いため、原子力発電プラントの蒸気発生器からの水蒸気と同様に、高温水蒸気電解における蒸気供給源の対象とは必ずしも見なされていなかった。

[0099] しかしながら、上記で説明したように、本発明者らのグループが、図2で示されるような固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造装置における高温水蒸気電解槽内での熱収支バランスを検討した結果、高温水蒸気電解槽に供給する還元性ガス及び高温水蒸気の温度を200～500°C程度と低く設定することができることを見出した。したがって、本発明によれば、沸騰水型原子炉で生成される200～300°Cの蒸気の一部を、高温水蒸気電解槽に供給する水蒸気として、直接供給することができる。

[0100] このように、沸騰水型原子炉からの蒸気の一部を直接高温水蒸気電解槽へ供給することは従来技術においては提案されておらず、蒸気温度を極力高温に維持すると共に、原子炉出力を変更することなく、電力需要に合わせ、水素製造量を変更することで高い設備利用率を維持出来ることができる。

[0101] なお、沸騰水型原子炉からの蒸気中には、半減期が7.35秒の¹⁶N等の放射性同位元素が微量含まれる可能性がある。よって、本発明によって製造された水素は、直ちに一般市場へ流通させることは難しい。しかしながら、原子力発電所の放射線管理区域内において必要となる水素源或いは熱源として用いることには制約がない。本発明は、かかる点に着目し、沸騰水型原子炉の蒸気を利用して高温水蒸気電解によって製造した水素を、沸騰水型原子炉に特有の問題である、炉内構造物に発生する応力腐食割れを予防する手段として一次冷却系へ注入することができることを見出した。沸騰水型原子炉において炉内構造物に発生する応力腐食割れを予防する手段として、水素を一次冷却系に注入するという処理には、110万kW級の原子力発電所1基で約140Nm³/hの水素を連続注入する必要があるが、従来、この水素は所内電力を用いた従来型の水電解法によって製造したものか、或いは外部から圧縮水素として供給されたものを用いており、特に後者の場合には、水素の単価が100円/Nm³以上と極めて高価であり、コスト高であると共に、安定供給の面でリスクが伴っていた。しかしながら、本発明によれば、上記の方法によって効率よく安定して製造される水素を用いることができ、コストダウン及び安定な原子炉の運転が可能となる。

[0102] また、陽極へ供給する還元性ガスは地域で発生する廃材、生ゴミに加え、国内の原子力発電所立地条件では比較的入手しやすい、農林及び水産業で発生するバイオマスを熱分解して容易に得ることができる。さらには、冷却水の取水口に繁殖する海生生物の消化ガスを用いることも可能である。

[0103] 次に、本発明を沸騰水型原子力発電プラントに適用した水素製造システムの一具体例を図6を参照して説明する。以下の説明は、運転の一具体例について記載したもので、本発明はかかる記載に限定されるものではない。

[0104] 図6に示すシステムにおいては、原子炉301の核分裂反応により沸騰する炉水から発生した約270°Cの1次系水蒸気は、タービン302を駆動させて発電を行った後、復水器303で冷却され復水にされた後、再び原子炉301に戻される。

[0105] 一方、高温水蒸気電気分解装置304は、固体酸化物電解質(安定化ジルコニアなど)を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った装置で、その陽極側に還元性ガスを、陰極側に水蒸気を供給し、陽極側の酸素イオンを還元性ガスと反応させることにより、酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、従来法に比べて低い電解電圧により高純度水素を製造可能にした装置である。

[0106] 前述のタービン302の高圧側、或いは低圧側より抽気された200~250°Cの蒸気は、高温水蒸気電気分解装置304の陰極側に導入され、高温水蒸気電気分解により酸素イオンが除去され、高純度水素ガスが生成する。生成水素ガスは、冷却器305で冷却された後に、放射線管理区域内に設置される水素貯留タンク306に一旦貯留される。貯留された水素は、沸騰水型原子炉における炉内構造物の応力腐食割れを予防する手段として、水素注入装置307より復水系へ連続注入することができる。また、貯留された水素は、放射性雑固体の焼却炉用の燃料として雑固体及び放射性廃棄物焼却炉308へ供給することもできる。更に、貯留された水素は発電機の固定子冷却材としてタービン302にも供給することができる。なお、上記の操作によって、電気分解装置304に供給される分の水が原子力発電プラントの1次系蒸気-復水系から取り出されることになるので、それに見合った量の水を1次系蒸気-復水系に補充することが好ましい。

[0107] また、発電所に熱分解炉309を設置して、発電施設内、或いは周辺地域より収集さ

れる廃材、生ゴミ、並びに水産業や取水口のスクリーン等より回収される海洋生物等のバイオマスを熱分解処理することによってCO、メタンなどを含む還元性ガスを生成させ、これを冷却器310で冷却した後に、スクラバー311で洗浄・除塵して、塩酸及び、又は硫酸化合物の濃度を10ppm以下に低減した後、該熱分解炉309で再加温して、高温水蒸気電気分解装置304の陽極側に導入することができる。

- [0108] 電気分解装置304に導入された還元性ガスは、酸素イオンとの化学反応により、未燃焼物を含む高温廃ガスとなり、雑固体及び放射性廃棄物焼却炉308へ補助燃料として供給することができる。
- [0109] 本装置のフローは上述の通りであるが、装置の運転は、発電プラントの電力負荷変動に対応して、タービン303の高圧側、或いは低圧側より抽気される200～250℃の蒸気流量を流量制御弁312により調整することにより、高温水蒸気電気分解装置304の陰極側に導入される水蒸気量を制御し、製造される水素量を効率的にコントロールすることができる。これによって、例えば電力需要が少なくなった場合に、余剰蒸気を水素製造に用いることで、原子力発電プラントの効率的な運転を行うことが可能となる。
- [0110] 本発明の第3の態様によれば、従来の高温水蒸気電気分解法では使用できなかつた温度条件の低い沸騰水型原子力発電プラントの蒸気が、そのまま使用可能であると共に、バイオマスを有效地に利用することにより、高純度で効率的な水素製造を可能にした技術である。更に、製造した水素ガスを、沸騰水型原子炉における炉内構造物の応力腐食割れを予防する手段として、水素注入装置7より復水系へ連続注入することができるので、運転コストを低減させると共に、安定した原子炉の運転を図ることができる。
- [0111] また、本発明の第4の態様によれば、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムにおいて、陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方を昇温させる手段を具備することを特徴とする水素製造システムが提供される。

[0112] 上記に説明した電解槽の陽極側に還元性ガスを供給するタイプの高温水蒸気電解方法においては、熱エネルギーと、還元性ガスによって形成される酸素の濃度勾配とによって、水蒸気の電解に必要な電圧を低減させることができが実現可能となっている。よって、電解槽に供給する還元性ガス及び水蒸気を効率よく所望の温度まで昇温することが、エネルギー効率の観点から重要である。更に、電解槽から排出される排ガス及び水素含有ガスは、いずれも高温の状態で排出されるので、この排出ガス系が有する熱エネルギーを有效地に利用することも、エネルギー効率の観点から重要である。

[0113] 本発明の第4の態様は、上記に説明した、固体酸化物電解質を利用した高温水蒸気電解槽の陽極側に還元性ガスを供給するという構成の水素製造装置を用いた水素製造システムにおいて、熱エネルギーの有効利用を実現することを目的とする。

[0114] 上記課題を解決する手段として、本発明の第4の態様は、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムにおいて、陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方を昇温させる手段を具備することを特徴とする水素製造システムに関する。

[0115] また、本発明の第4の態様は、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムにおいて、高温水蒸気電解装置の陽極側から排出される高温の排ガス及び陰極側から排出される高温の水素含有ガスの少なくとも一方から熱を回収する手段を具備することを特徴とする水素製造システムにも関する。

[0116] 更に本発明の第4の態様は、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムにおいて、高温水蒸気電解装置の陽極側から排出される高温の排ガス及び陰極側から排出される高温の水素含有ガスの少なくとも一方から熱を回収する手段と、

回収された熱を用いて高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方を昇温させる手段とを具備することを特徴とする水素製造システムにも関する。

[0117] 更に本発明の第4の態様は、固体酸化物電解質を用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムにおいて、高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方の温度を調整すると共に、高温水蒸気電解装置の陽極側から排出される高温の排ガス及び陰極側から排出される高温の水素含有ガスの少なくとも一方から熱を回収する手段とを具備することを特徴とする水素製造システムにも関する。

[0118] 上記で、「固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステム」とは、言い換えれば、固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽と、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路と、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路とを具備し、陽極と陰極に電力を印加することによって電解槽の陰極側で高温水蒸気の電解を行って水素を製造すると共に、陽極側で酸素を還元性ガスとを反応させることによって酸素の濃度勾配を生じさせて電解電圧を低減させたシステムである。

[0119] なお、本発明でいう「還元性ガス」とは、下記に説明する水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽の陽極側に通過していく酸素と反応して、陽極側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味し、メタンガス(例えば、下水処理場、製鉄所の高炉から排出されるCOGガス、廃材や生ゴミ、バイオマスなどの熱分解ガス、コークス炉や高炉や石油プラントなどの副生ガスなどが含まれる)。

[0120] 本発明の第4の態様は、図2で説明したような、固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側とに仕切られた電解槽を用い、電解槽の陽極側に還元性ガスを陰極側に高温水蒸気を供給して、陽極及び陰極に電力を供給することによって、電解

槽の陰極側で水蒸気の電気分解を行って水素を製造する装置を用いた水素製造システムにおいて、熱エネルギーの有効利用を実現することを目的とする。

[0121] 図7に本発明の一態様にかかる水素製造システムの概念をフロー図で示す。固体酸化物電解質の隔膜414によって陽極側415及び陰極側416に仕切られた高温水蒸気電解槽413の陽極側に還元性ガスを陰極側に高温水蒸気を供給し、電力をかけることによって水蒸気の電気分解を行い、陰極側から水素含有ガスが陽極側から排ガスが生成する。本発明の一態様にかかる水素製造システムは、陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方を昇温する手段を具備する。これによって、還元性ガス及び／又は水蒸気を高温水蒸気電解に必要な温度まで昇温させて供給することができる。また、本発明の他の態様にかかる水素製造システムでは、電解槽の陰極側から生成する水素含有ガス及び陽極側から生成する排ガスの少なくとも一方から熱を回収する手段を具備する。高温水蒸気電解槽からは、700～800°Cの高温の水素含有ガス及び排ガスが生成する。したがって、これらの排出ガスが有する熱を回収して利用することによって、排熱の有効利用を図ることができる。

[0122] なお、高温水蒸気電解装置の陽極側に供給される還元性ガスに、水分(水蒸気)を導入することによって、陽極への炭素の析出を抑制することもできる。

[0123] また、図8には本発明の他の態様にかかる水素製造システムの概念をフロー図で示す。図8に示すシステムでは、水蒸気電解槽から生成する高温の水素含有ガス及び排ガスの少なくとも一方から、熱交換器及び熱媒体(例えば空気)を用いて熱を回収し、回収された熱を、電解槽に供給する水蒸気及び還元性ガスの少なくとも一方を昇温させるための熱交換器に供給する熱源として使用する。これによって、電解槽からの排熱を、電解槽への還元性ガス及び水蒸気の昇温に有效地に利用することができ、熱エネルギーの有効利用が図れる。

[0124] なお、電解槽への還元性ガスとして、例えば高炉排ガスなどのように極めて高い温度のガスを用いる場合には、逆に電解槽へ供給する前に電解槽への適当な供給温度に温度調整してから供給することが好ましい。

[0125] 本発明の水素製造システムにおいて、電解槽に供給する水蒸気の発生に必要な

熱源、及び水蒸気並びに還元性ガスの昇温に必要な熱源としては、各種の廃棄物処理施設、発電所、熱利用施設、高温廃水の熱を利用する施設、例えば都市インフラ施設、工業炉からの熱、工場からの熱、炭鉱施設から発生する熱、或いは家庭、店舗等から排出される熱を利用することができる。ここで、廃棄物類処理施設としては、例えば、焼却炉、ガス化熔融炉、ガス化炉、RDF施設、RPF施設、廃プラスチック等の処理施設などが挙げられる。発電所としては、例えば、火力発電所、地熱発電所、水力発電所、中小水力発電所、太陽光発電所、風力発電所、廃棄物発電所、バイオマス類を原料とする発電所、燃料電池発電所等の発電施設が挙げられる。熱利用施設としては、例えば、太陽熱、バイオマス熱、燃料電池廃熱、超臨界熱利用施設等、ガスタービン・ガスエンジン・ガソリンエンジン・ディーゼルエンジン・スターリングエンジン等のエンジン類からの廃熱、地熱利用施設などが挙げられる。都市インフラ施設としては、例えば、上水処理施設、中水処理施設、下水処理施設といった水処理施設、ガス製造・貯蔵所・搬送施設といったガス供給施設、石油やガス、液化ガスのパイプライン施設などが挙げられる。工業炉としては、例えば、製鉄所の各種炉、コークス炉、セメント炉、窯業炉、各種の加熱・焼成炉、各種乾燥炉類、石炭ガス炉、高性能工業炉が挙げられる。工場としては、例えば、石油・石化・化学プラントやコンビナート、製紙工場、ガス田施設、地熱施設等が挙げられる。炭鉱施設としては、石炭等の炭鉱場類などが挙げられる。

[0126] また、本発明の水素製造システムにおいて、電解槽に供給する水蒸気として、上記の各種施設から発生する水蒸気を利用することができる。例えば、上記の廃棄物処理施設、火力発電所、地熱発電所、廃棄物発電所、バイオマス類を原料とする発電所、燃料電池発電所等、都市インフラ施設、各種工業炉、工場等からは、高温の水蒸気が排出される。この廃水蒸気を本発明にかかる水素製造システムにおいて使用する高温水蒸気電解装置に供給する水蒸気源として使用することができる。

[0127] 次に、本発明にかかる水素製造システムの各種形態を図を参照して説明する。

[0128] 図9は、本発明にかかる水素製造システムにおいて、製鉄所における排ガス、例えばコークス炉ガスを電解槽の陽極側に供給する還元性ガスとして用いて、燃料電池用途の水素ガスを製造する具体例を示す。

[0129] 製鉄所で副生する高温ガス、例えばコークス炉からのCOGガスを前述の高温水蒸気電解装置に供給する還元性ガスの原料とし、同製鉄所内の各所から発生する廃熱を用いて熱交換器で水から高温水蒸気を製造し、これを高温水蒸気電解装置に供給する高温水蒸気として使用して、高純度の水素を製造することができる。

[0130] なお、水素製造装置に供給する電力としては、一般的幹線からの電力を用いてもよいし、製鉄所内の発電設備からの発電電力を利用してもよい。

[0131] 図10は、本発明にかかる水素製造システムにおいて、下水処理場で発生する消化ガスを還元性ガスとして利用し、高温水蒸気を例えば隣接する廃棄物焼却場の廃熱を利用して製造して、燃料電池用途の水素ガスを製造する具体例を示す。

[0132] 下水処理場には、汚水等のメタン発酵処理装置が設置されており、ここでメタンを主成分とする消化ガス(バイオガス)が生成する。このバイオガスを、加熱手段によつて昇温して、本発明にかかる高温水蒸気電解装置へ供給する還元性ガスとして利用することができる。一方、下水処理場内の廃熱を利用した加熱手段を用いて製造される高温水蒸気や外部から供給される高温水蒸気を高温水蒸気電解装置に供給することにより、燃料電池用途の高純度な水素が製造される。

[0133] なお、高温水蒸気は、例えば、隣接する廃棄物焼却場の廃熱を利用した加熱手段によって水から製造することができる。この際に供給される廃棄物焼却場の廃熱を、さらにメタン発酵装置用の加熱源として利用しても良い。

[0134] また、メタン発酵の際に発生する発熱を、消化ガス及び／又は水蒸気の加熱源もしくは水蒸気発生用の熱源として用いることもできる。なお、高温水蒸気電解装置に供給する電力は、一般的幹線からの電力でも良いし、下水処理場内の発電設備からの発電電力を用いてもよい。

[0135] 図11は、本発明にかかる水素製造システムにおいて、農園、牧場等からの農畜産廃棄物をメタン発酵処理して生成する消化ガス(発酵メタンガス)を、加熱手段によつて昇温した後に還元性ガスとして高温水蒸気電解装置へ供給して、燃料電池用途の水素を製造する具体例を示す。

[0136] 農園、牧場等からの農畜産廃棄物を、メタン発酵装置によって処理して、メタンガスを主とした消化ガス(バイオガス)を生成させる。これを、還元性ガスとして、加熱手段

によって適当な温度に昇温した後に、高温水蒸気電解装置に供給する。一方、高温水蒸気を高温水蒸気電解装置に供給することにより、燃料電池用途の高純度水素が製造される。

- [0137] なお、高温水蒸気は、メタン発酵装置で発生する熱を熱源として発生及び／又は加熱してもよいし、また、外部から供給される高温水蒸気の一部を、メタン発酵装置の反応熱源として利用しても良い。
- [0138] なお、水素製造装置に供給する電力としては、一般の電力でも良いし、当該農園・牧場内での発電電力を利用してもよい。
- [0139] 図12は、本発明にかかる水素製造システムにおいて、林業関連産業から排出される林業廃棄物（林業系バイオマス類）を発酵処理して生成する消化ガス（発酵メタンガス）を還元性ガスとして高温水蒸気電解装置に供給して、燃料電池用途の水素を製造する具体例を示す。
- [0140] 林業関連産業から排出される林業廃棄物（林業系バイオマス類）をメタン発酵装置で処理することで、メタンを主成分とする消化ガス（バイオガス）が製造される。製造されたバイオガスは、加熱手段で昇温されて高温の還元性ガスとして高温水蒸気電解装置に供給される。一方、外部から高温水蒸気を高温水蒸気電解装置に供給することにより、燃料電池用途の高純度水素が製造される。
- [0141] なお、高温水蒸気は、メタン発酵装置で発生する熱を熱源としてもよいし、また、外部から供給される高温水蒸気の一部を、メタン発酵装置の反応熱源として利用しても良い。
- [0142] なお、水素製造装置に供給する電力としては、一般の電力でも良いし、当該する山林等での発電電力を利用してもよい。
- [0143] 図13は、本発明にかかる水素製造システムにおいて、林業関連産業から排出される林業廃棄物（林業系バイオマス類）をガス化炉で処理してガス化ガスを製造し、製造されたガス化ガスを還元性ガスとして、ガス化炉で発生する廃熱を利用して熱交換器で昇温した後に還元性ガスとして高温水蒸気電解装置に供給して、燃料電池用途の水素を製造する具体例を示す。
- [0144] 林業関連産業から排出される林業系バイオマス類を原料として、ガス化炉によりメタ

ンや一酸化炭素を主成分とするガス化ガスが製造される。製造されたガス化ガスは、ガス化炉の廃熱を加熱源とする熱交換器で加熱されて高温の還元性ガスとして、高温水蒸気電解装置に供給される。一方、ガス化炉からの廃熱を利用した熱交換器によって高温水蒸気が製造され、この水蒸気を高温水蒸気電解装置に供給することにより、燃料電池用途の高純度水素が製造される。

- [0145] なお、高温水蒸気は、林業系バイオマス類の乾燥源として利用してもよいし、また、蒸気タービンに供給して、発電を行ってもよい。
- [0146] なお、水素製造装置に供給する電力は、一般の電力でも良いし、水素製造装置を設置した施設内の発電電力を利用してもよい。
- [0147] 図14は、本発明にかかる水素製造システムにおいて、石油・石化・化学プラント等から排出される廃油等を、ガス化炉で処理してガス化ガスを製造し、これを還元性ガスとして高温水蒸気電解装置に供給して燃料電池用途の高純度水素を製造する具体例を示す。
- [0148] 石油・石化・化学プラントの廃油をガス化炉で処理して、ガス化ガスを得る。製造されたガス化ガスは、ガス化炉の廃熱を加熱源とする熱交換器で加熱されて高温の還元性ガスとして、高温水蒸気電解装置に供給される。一方、ガス化炉からの廃熱を利用した熱交換器によって高温水蒸気が製造され、製造された水蒸気を高温水蒸気電解装置に供給することにより、燃料電池用途の高純度水素が製造される。
- [0149] なお、高温水蒸気は、石油・石化・化学プラントの各種用途で利用してもよいし、また、蒸気タービンに供給して、発電を行ってもよい。
- [0150] なお、高温水蒸気電解装置に供給する電力は、一般の電力でも良いし、石油・石化・化学プラント内の発電電力を利用してもよい。
- [0151] 図15は、本発明にかかる水素製造システムにおいて、炭鉱ガス(炭鉱メタン、コールベッドメタン)を還元性ガスとして利用し、高温水蒸気を、炭鉱メタンを燃料とする蒸気ボイラー等で発生させて供給することによって、燃料電池用途の高純度水素を製造する具体例を示す。
- [0152] 廃炭鉱等から排出されるメタンガスを含む炭鉱ガスの一部を蒸気ボイラーの燃料として供給し、蒸気ボイラーの廃熱を利用した熱交換器を介して、残りの炭鉱ガスを加

熱して高温の還元性ガスとして、高温水蒸気電解装置に供給する。一方、廃熱ボイラで製造された高温の水蒸気を高温水蒸気電解装置に供給することにより、燃料電池用途の高純度水素が製造される。

- [0153] なお、高温水蒸気は、例えば、地熱発電所からの水蒸気等を外部から供給しても良い。
- [0154] また、高温水蒸気電解装置に供給する電力は、一般の電力でも良いし、上述の地熱発電所からの電力であっても良い。
- [0155] 図16は、本発明における水素製造システムにおいて、システム内で発生する熱を多段階・複合的にに利用して、熱利用効率を高めた具体例を示す。
- [0156] 還元性ガス501は、ガス前処理設備502により脱硫等の前処理をした後、熱交換器503により加熱されて、高温水蒸気電解装置504の陽極側に供給される。一方、高温水蒸気505を高温水蒸気電解装置504の陰極側に供給し、直流電力550を電解装置504に供給することにより、水素と水蒸気の生成ガス513と、排ガス(オフガス)512を得る。水素と水蒸気の生成ガス513は凝縮器520により水素514と凝縮水521に分離され、水素514が製造される。
- [0157] なお、還元性ガス501としては、予め高温のガスを用いることもできる。
- [0158] 高温水蒸気電解装置504に供給する高温水蒸気505としては、外部から供給される高温水蒸気506や、純水507を図16に示すようにシステム内の各所熱交換器を介して加熱して製造される水蒸気を用いることができる。
- [0159] 還元性ガス501や水蒸気の加熱する熱源として、高温水蒸気電解装置504から排出される残留メタン等を含む排ガス512を、廃棄燃料廃油510などと共に触媒燃焼器508で燃焼させて発生させた熱を用いることができる。触媒燃焼器508に空気等の熱媒体505を通して、加熱された熱媒体を熱交換器509、503を通すことによって、水蒸気や還元性ガスを加熱することができる。また、熱交換器509や熱交換器503等に上述の廃棄物廃棄物処理施設や、発電所等、熱利用施設等、都市インフラ施設、工業炉、工場等、炭鉱施設等からの廃熱540を供給して、加熱用の熱源として使用することもできる。熱交換器503で還元性ガス501の加熱用に熱が回収された熱媒体は、触媒燃焼器508を再度通して加熱した後、熱交換器511で、熱媒体を予

熱する熱源として使用することができる。

- [0160] 高温水蒸気製造用の純水507としては、凝縮器520から回収される凝縮水521を用いてもよい。更に、凝縮器520で得られる凝縮水521を、加熱手段によって加熱して高温水蒸気506を製造することもできる。
- [0161] なお、本発明において使用することの出来る還元性ガス501としては、メタン、消化ガス、ガス化ガス、工場等の廃油類を原料としガス化して得られる炭化水素などを挙げることができる。
- [0162] 直流電力源としては、上述の発電所等からの電力を直流化するか、或いは発電所等の直流電力を供給することができる。勿論、当該水素製造装置の系内で発電する電力を用いても良い。
- [0163] 本発明の水素製造システムでは、可燃性の合成ガスが還元性ガスとして利用できることから、石油系ガス、石炭系ガス、各種ガス化炉ガス、バイオガス、天然ガス、炭鉱ガス、ガス田ガス等からのガス類を還元性ガスとして利用することができるため、それらプラント類から副生される廃熱を熱源として高温水蒸気の製造を行うことにより、容易に、燃料電池用途等の高純度水素を製造することができる。燃料電池自動車が普及するなかで、大量の高純度水素の需要が要求されるが、本発明は、上述する従来のガスを還元性ガスとして使用することが可能であり、このことにより、地域に関係なく、全国的範囲で、高純度水素ガスを低価格で製造することにより、燃料電池自動車のより一層の普及を促進でき、地球温暖化ガス削減に寄与することができる。
- [0164] 本発明を、製鉄所に応用すれば、該製鉄所からの副生ガス、例えばコークス炉からのCOGガスを還元性ガスとして使用すると共に、コークス炉等の製鉄所内の廃熱を利用して高温水蒸気を製造して、高温水蒸気電解装置に供給して、高純度水素が製造できる。
- [0165] 本発明を、下水処理場に応用すれば、該処理場からの消化ガスを還元性ガスとして用い、例えば、隣接する廃棄物焼却場の廃熱を熱源として水蒸気の製造や還元性ガスの加熱用に用いることによって、高純度水素が製造でき、例えば、廃棄物収集車や、処理場内の石化燃料を燃料とする設備を水素燃料に代替できる。
- [0166] 本発明を例えば牧場に応用すれば、畜産廃棄物等のメタン発酵ガスと河川水等の

水を原料として、山林地域で高純度水素が製造でき、農用機械等の燃料電池用の燃料としても供給が可能となる。また、港において、水産物類を原料としてバイオガスを得ることにより本発明により高純度水素ガスを製造し、港や船の燃料として供給することも可能である。

- [0167] また、山林地域で、林業系バイオマスを原料とするガス化炉設備からの生成ガスを原料とし、該炉の廃熱利用によって高温水蒸気を製造することにより、山林地域における燃料電池自動車等用の水素ガスを供給することができる。
- [0168] 石油・石化・化学プラントが設置されている地域において本発明を使用して、例えば、プラントからの廃油をガス化炉により合成ガスに分解して還元性ガスとし、該ガス化炉またはプラントからの廃熱によって高温水蒸気を製造することにより、水素ガスを製造できる。製造された水素ガスは、燃料電池自動車用途として用いたり、例えば水添ガス化用原料水素としてプラント用途への再利用することも可能である。
- [0169] 本発明によって製造される高純度水素を、液化設備を介し液化水素とし、液化水素を冷媒とする超電導パイプラインに供給し、電力の低損失搬送と併せ、液化水素の輸送を可能とすることも可能である。輸送される液化水素は、超電導パイプラインの任意の位置でパイplineから分岐して、液化水素のままか、或いは液化水素から熱交換する水素ガス発生装置を介して水素ガスとして各需要家に供給することができる。なお、液化水素を常温の水素ガスにする水素ガス発生装置において、液化水素の冷熱を冷媒、例えば水に熱交換して、冷水を冷熱需要家に供給することも可能である。
- [0170] さらに、電力と併送する超電導信号線を敷設し、アナログやデジタルといった信号を低雑音で伝達する手段にも利用できる。
- [0171] 本発明にかかる水素製造システムの起動にあたっては、高温水蒸気による系内の暖機運転から開始し、高温水蒸気電解装置を含むシステム内の温度が安定した後に、還元性ガスを投入することが好ましい。また、高温水蒸気電解装置からの生成ガスから水素ガスを抽出する凝縮器には、予め水等の媒体を供給してから、高温水蒸気電解装置に還元性ガスを投入することが好ましい。この場合、高温水蒸気電解装置に供給する還元性ガスと、高温水蒸気、直流電力等のユーティリティ類の供給量

は、本発明にかかる水素製造システム全体で水素製造能力の最適化を図るように制御して省エネルギー運転を図ることが好ましいことは言うまでもない。

[0172] 本発明にかかる水素製造システムの通常の停止操作は、還元性ガスの供給を停止した後に、各ユーティリティの供給を停止するという手順とすることが好ましい。なお、還元性ガスの供給停止後は、システム内の可燃性ガス濃度を下げる目的で、窒素ガスなどの不活性ガスでシステム内をパージアウトし、可燃性ガス濃度が所定の濃度以下に低下したことを確認した後に、さらに空気によって十分にシステム内を掃気することが好ましい。

[0173] 本発明にかかる水素製造システムにおいて、水素ガスを取り扱うため、安全性には十分に配慮することが必要であることは言うに及ばない。特に、高温水素ガスが生成される高温水蒸気電解装置では、空気や酸素といった酸化剤の混入の管理を監視装置類を多重に設けて行うと共に、水素ガスを取り扱う設備周辺には防爆仕様の計器を使うなど、安全に運転を監視することが好ましい。

[0174] 本発明にかかる水素製造システムの核となる高温水蒸気電解反応では、固体電解質隔膜を通って酸素イオンが移動するため、原理的に爆発等は考えられないが、供給ガスや生成ガスが可燃性ガスであり、且つ高温状態で扱われるため、万一反応器の破壊等の事故が起こった場合には、還元性ガス等の供給を緊急遮断することにより瞬時に燃料源を絶ち、可燃性ガスが系外に漏洩しないよう緊急回避をすることが望ましい。また反応器が他のタイプの水素製造装置に比べて小容量であることから、システム全体の設備容量が小さくなるため、原料ガスを緊急遮断すると同時に、窒素ガス等の不活性ガス類を系内に緊急注入して可燃性原料を置換すれば、より安全性が高まる。

[0175] また、水素ガス等の燃料を扱うため、安全性に対しては天然ガスの場合と同様に、準拠規格等に十分配慮した設備や運用方法が適用されることが好ましいことは言うまでもない。

[0176] 本発明の第4の態様は、水電解に必要な電気エネルギーの一部を熱エネルギーで補うことにより、これまで電力を多く必要とした他の水電解法に比べ、小電力でありエネルギー効率が高い。さらに高純度の水素が製造されるという特徴を有しているため

、水素製造装置の後段に改質装置が不要であり、直接燃料電池用に使用することのできる高純度な水素を製造することができる。また、原料ガスが生成されるプロセスは、通常、熱源を併せ持つプロセスが多いため、原料ガスと熱や電力を比較的同一のガス発生プロセス内で調達できるという特徴も有しており、経済的な水素製造方法である。本発明は、来るべく水素高度利用社会における水素の製造方法として、経済的で高効率であるため、大量な需要にも適した製造方法と言える。

[0177] 更に、本発明の第5の態様によれば、固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に水蒸気を陰極側に供給して陽極側と陰極側に電圧を与え、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせる水素製造方法において、陽極側に供給する還元性ガスとして、下水及び／又は排水及び／又は廃棄物のメタン発酵により発生する消化ガスを使用することを特徴とする水素製造方法が提供される。

[0178] 従来、下水処理場や食品工場では、発生汚泥を嫌気性消化法(メタン発酵法)で処理することにより、メタンが60%、CO₂が40%程度の消化ガスを生成させて、汚泥の減容化を図るとともに、生成する消化ガスを、ボイラーの燃料として利用したり、或いはガスエンジンに供給して処理場内の電力の一部を賄う発電設備の燃料として利用していた。

[0179] 今日、都市下水や産業排水、或いは農畜産廃棄物や林業系廃棄物(林業バイオマス)等の各種廃棄物に含まれる有機物は極めて重要なエネルギー資源とされており、嫌気性消化法によって回収されるメタンは原油換算で900万kリットル／年と試算されている。わが国の原油輸入量は約2億kリットルであるから、メタンによるエネルギー回収量は原油輸入量の約4.5%にあたり、極めて大きなエネルギー源であることが分かる。しかし、この消化ガスは、従来は、ほとんどが嫌気消化槽の加温用の燃料として使用されているのみで、あとは消化ガス発電用や汚泥焼却炉の補助燃料用などとして使用される程度であり、有効利用されているとは言いがたかった。

[0180] 一方、水や水蒸気の電解によって水素を製造する方法が注目されているが、電解によって水素を製造する方法で発生する熱のうち、比較的高温の発生熱は有効利用されていたが、低温の排熱は廃棄されていた。

[0181] 以上のような状況に鑑み、本発明の第5の態様は、下水や排水或いは各種廃棄物のメタン発酵処理によって生成する消化ガスの有効利用と、電解による水素の製造方法で発生する排熱の有効利用を、総合的に達成する手段を提供することを目的とする。更に本発明の他の目的は、電解による水素の製造方法によって製造された水素を有効に利用するシステムを提供することにある。

[0182] 電解による水素製造方法として、水蒸気を800℃程度の高温で電解することによって、熱エネルギーを水の分解に利用することで電解電圧を下げて電解電力の低減を図る高温水蒸気電解法が提案されている。しかしながら、この方法でもなお水の分解エネルギーの60%以上を電力で補う必要がある。この高温水蒸気電解法の改善策として、米国特許6,051,125では、電解槽の陽極に天然ガスを供給して陽極側への酸素移動に要する電解電圧を低下せしめる方法が提案されているが、この方法は高価な天然ガスを消費する欠点があるのみならず天然ガスと酸素の反応で析出する炭素による電極の汚染を防止する対策が必要になるなどで、実用上問題がある。

[0183] かかる課題を解決するための手段として、本発明者らのグループは、先に、(1)廃木材・生ごみなどのバイオマスの熱分解ガスが水素と一酸化炭素を主成分とする還元性ガスであること、(2)高温水蒸気電解槽の陽極側に(1)の還元性ガスを供給して陽極側で酸素イオンと反応させることにより電解電圧を大幅に下げ得ること、(3)水素と一酸化炭素を主成分とする(1)の還元性ガスの酸化反応では炭素の析出がなく電極を汚染する恐れがないこと、などの諸事実に着目して、上記還元性ガスを高温水蒸気電解槽の陽極側に供給して、電解電圧を下げた水素の製造装置を提案し、特許出願した(特願2002-249754号)。当該特許出願で提案した発明は、固体酸化物電解質を隔膜として使用し、該隔膜を電解槽内に配置して電解槽を陽極側と陰極側とに仕切った高温水蒸気電解槽を用いて水蒸気の電気分解によって水素を製造するにあたって、電解槽の陰極側に高温の水蒸気を供給すると共に電解槽の陽極側に還元性ガスを供給することにより、電解槽の陽極側において酸素イオンと還元性ガスとが反応することにより、酸素イオンの濃度勾配が生じて、これにより陽極側への酸素移動に要する電圧を低下せしめるというものである。かかる装置においては、700～800℃の高温で水蒸気を分解すると共に、陽極側での酸素の濃度勾配を生じさ

ることで、極めて効率よい高純度水素の製造を可能にしている。なお、ここでいう「還元性ガス」とは、水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽の陽極側に通過してくる酸素と反応して、陽極側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味する。

[0184] 本発明者らは、上記に説明した高温水蒸気電解装置の電解槽の陽極側へ供給する還元性ガスとして、下水や排水或いは各種廃棄物のメタン発酵処理で発生する消化ガスを利用することができると共に、該電解装置で発生する排熱をメタン発酵処理で必要な熱源として利用することを見出した。

[0185] すなわち、本発明の第5の態様は、固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に水蒸気を陰極側に供給して陽極側と陰極側に電圧を与え、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせる水素製造方法において、陽極側に供給する還元性ガスとして、下水及び／又は排水及び／又は廃棄物のメタン発酵により発生する消化ガスを使用することを特徴とする水素製造方法に関する。

[0186] 本発明の第5の態様は、図2に示されるような固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造システムにおいて、高温水蒸気電解槽の陽極側に供給する還元性ガスとして、下水や排水或いは各種廃棄物の嫌気性消化(メタン発酵)処理によって発生する消化ガスを利用することを特徴とする。図17に本発明の第5の態様にかかる水素製造方法の一具体例のフローを示す。

[0187] 図17に示すシステムにおいて、都市下水や排水(生活排水、産業排水など)を嫌気性消化槽(メタン発酵槽)によって嫌気性処理して、還元性ガス(消化ガス)を生成する。なお、嫌気性消化にはある程度の熱が必要であり、この熱は加温用熱源より供給される。生成した消化ガスを、上記に説明した高温水蒸気電気分解槽の陽極側に供給すると共に、高温水蒸気を電気分解槽の陰極側に供給し、電力を供給して高温水蒸気の電気分解を行う。陽極側からは高温の排ガスが、陰極側からは高温の水素含有ガス(水素と水蒸気を含む)が生成する。

[0188] なお、図17及び以下の図面では、メタン発酵消化ガスの供給源として、都市下水や排水などの嫌気性消化処理槽を代表例として説明しているが、例えば、下水処理

場に設置される下水のメタン発酵槽や、農園・牧場等からの農畜産廃棄物を発酵処理するメタン発酵槽や、林業関連産業から排出される林業廃棄物(林業バイオマス)を発酵処理するメタン発酵槽、その他の各種廃棄物をメタン発酵処理して廃棄物の処理を行うと共にメタンを生成するメタン発酵槽などを、本発明方法におけるメタン発酵消化ガスの供給源として用いることもできる。

[0189] なお、嫌気性消化には、中温発酵と高温発酵とがあるが、それぞれ、37°C程度及び55°C程度の温度が必要である。一方、水蒸気電気分解槽からは700~800°C程度の高温の排ガス及び水素含有ガスが生成する。したがって、図18に示すように、この熱(電解の排熱)を、熱媒体(例えば空気等)と熱交換器による熱回収システムによって回収して、嫌気性消化槽の加温用熱源として利用することができる。なお、上記のように嫌気性消化のための加温用の熱源としては、せいぜい50~70°C程度の排熱があれば十分である。したがって、水蒸気電気分解槽からの高温の排ガス及び水素含有ガスの熱(高温部)を、数段階の熱回収によって回収して利用した後の低温排熱を、嫌気性消化槽の加温用熱源として利用することが好ましい。

[0190] 上記の方法によって製造された水素は、例えば、燃料電池の燃料として用いることができる。ここで、燃料電池は大別して4種類に分類することができるが、最も作動温度が低い固体高分子型燃料電池でも、60~70°C程度の排熱を取り出すことができる。したがって、図19に示すように、高温水蒸気電気分解槽で発生する水素を燃料電池の燃料として用いて電力を発生させると共に、燃料電池で発生する排熱の少なくとも一部を、嫌気性消化槽の加温用熱源として利用することができる。

[0191] なお、電解によって水素を製造する方法で発生した水素を、燃料電池用の燃料として用いて発電に使用することは少なかった。この理由の一つは、電解法によって電力を使用して発生した水素を燃料電池などの水素を燃料とする発電装置において使用して発電するよりも、当然ながら必要な電力をそのまま使用した方が効率の高い電力利用が出来るからである。しかしながら、一旦製造した水素を効率よく貯蔵することができれば、電力の豊富な時や電力単価の安価なときには水素を製造・貯蔵しておき、電力が多量に必要な時に貯蔵した水素を燃料電池用の燃料として用いて燃料電池発電によって必要な電力を得ることができる。現在、NAS電池等の2次電池による

電力貯蔵も一部に行われているが、将来到来すると考えられている水素エネルギー社会に向けては、利用価値の高い水素貯蔵方法を提供することが望まれる。

[0192] 水素貯蔵技術の中で、有機ハイドライドや水素吸蔵合金などを利用して水素を化学的に貯蔵する方法が注目されている。しかしながら、この方法による水素の貯蔵および貯蔵された水素の放出にはそれぞれ熱を必要としていたが、この熱源としては別の設備で製造した高温蒸気を使用しているのが現状であり、水素製造-水素貯蔵-水素利用の一貫した有効な熱利用体系が構築されていなかった。

[0193] 本発明の他の態様は、図20に示すように、上記に説明した水素製造方法によって製造された水素を、一旦水素貯蔵装置に貯蔵し、必要時に貯蔵装置から水素を取り出して燃料電池の燃料として使用する発電方法を提供する。このように製造された水素を一旦貯蔵し、電力が多量に必要な際に貯蔵された水素を取り出して、燃料電池の燃料として用いて発電を行うことにより、例えば、夜間などのように電力単価の安い時に水素を製造して貯蔵し、必要な際にこれを使用して発電を行うことにより、エネルギーの有効利用を図ることができる。また、図20に示すように、燃料電池で発生する排熱の少なくとも一部は、嫌気性消化槽の加温用の熱源として利用することができる。

[0194] 水素を貯蔵する方法としては、圧縮による方法、液化による方法など、当該技術において公知の種々の方法を採用することができる。また、水素吸蔵合金や有機ハイドライドを使用して、水素を化学的に貯蔵する方法が提案されている。かかる水素貯蔵方法では、水素を貯蔵する際の水素化反応及び貯蔵した水素を利用する際の脱水素反応に熱が必要である。本発明の他の態様によれば、図21に示すように、この水素化・脱水素に必要な熱として、上記に説明した高温水蒸気電気分解槽の排熱(高温排ガス及び高温水素含有ガスの熱)を、熱媒体(例えば空気など)と熱交換器を用いた熱回収システムによって回収して、これを利用することができる。本発明において利用することのできる水素貯蔵方法として、例えば、シクロヘキサンやデカリン等を用いた有機ハイドライド法が挙げられるが、これは水素化・脱水素反応に、100~200°C程度の熱が必要である。本発明にかかる高温水蒸気電解槽からは、700~800°Cの排ガス及び水素含有ガスが発生するので、この熱を数段階の熱回収によって

回収・利用した後の、低温排熱を、水素貯蔵方法で必要な熱源として利用することができる。

[0195] 本発明の第5の態様によれば、排水等の嫌気性消化処理によって生成する消化ガスと、高温水蒸気電気分解法によって水素を製造する際に発生する熱と、更に、製造された水素を利用して燃料電池発電を行う際に発生する排熱とを、極めて有効に利用することができ、エネルギーの有効利用が図れる。また、本発明の他の態様によれば、製造された水素を必要に応じて有効に利用することができ、エネルギーの有効利用に大きく貢献することができる。

[0196] 更に、本発明の第6の態様によれば、固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に、高温水蒸気を陰極側に供給し、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、電解電圧を低減させる水素製造方法において、還元性ガスを、硫黄除去装置で処理した後に陽極側に供給することを特徴とする水素製造方法が提供される。

[0197] 上述したように、本発明によれば、固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性の高温ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムが提供される。ここで、「還元性ガス」としては、水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽の陽極側に通過してくる酸素と反応して、陽極側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味し、焼却炉やガス化熔融炉、ガス化炉といった廃棄物類の処理施設で生成する熱分解ガス、製鉄所、工場、火力発電所、地熱発電所などの排ガス及び副生ガス、下水処理場の嫌気性消化ガスなどを用いることができる。

[0198] しかしながら、上述の各種還元性ガス中には高濃度の硫黄分が含まれることが多い。例えば、排水等のメタン発酵の消化ガス(バイオガス)や、ガス化炉の熱分解生成ガスなどには、数百ppmオーダーの硫黄分が含まれる。従って、電解槽の陽極側に還元性ガスを供給する上述の水素製造方法においては、供給される還元性ガス中に含まれる硫黄分によって、電解装置の性能が徐々に低下するという問題があった。本発明の目的は、かかる問題を解決し、高温水蒸気電解による水素製造装置の耐久

性を著しく向上させる手段を提供することにある。

[0199] 本発明の第6の態様は、上記の問題を解決する手段として、固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に、高温水蒸気を陰極側に供給し、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、電解電圧を低減させる水素製造方法において、還元性ガスを、硫黄除去装置で処理した後に陽極側に供給することを特徴とする水素製造方法を提供する。更に、本発明者らの研究により、電解槽の陽極側に供給する還元性ガス中の硫黄分濃度を1ppm以下、より好ましくは0.1ppm以下にすることにより、電解装置の運転性能が著しく向上することが見出された。すなわち、本発明の他の態様は、硫黄除去装置を用いて還元性ガス中の硫黄分を1ppm以下好ましくは、0.1ppm以下として陽極側に供給することを特徴とする上記記載の水素製造方法に関する。

[0200] 本発明の第6の態様は、図2に示されるような高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガスを、硫黄除去装置で処理した後に電解装置に供給することを特徴とする。図22に本発明の一態様にかかる水素製造装置のフローを示す。図22に示す装置において、ガス化炉の熱分解生成ガス、下水処理場の嫌気性消化ガスなどの還元性ガスは、まず硫黄除去装置によってガス中の硫黄分を低減せしめた後、高温水蒸気電気分解槽の陽極側に供給される。電気分解槽の陰極側には高温水蒸気が供給され、両極に電力を印加することによって、水蒸気の電気分解が行われ、電解槽の陰極側から生成水素を含有するガスが、陽極側から排ガスが生成する。

[0201] 本発明方法において、硫黄除去装置としては、硫黄除去材として、活性炭、鉄、ニッケル、鉄及びニッケルを主成分とする合金、鉄及びニッケルをアルミナに担持した金属担持材料、銅-亜鉛系脱硫材、銅-亜鉛-アルミニウム系脱硫材を組み込んだ通ガス装置を使用することができる。これらの硫黄除去材は、金属材料、合金材料については例えばハニカム充填材の形状で、また金属担持材料や銅-亜鉛系脱硫材、銅-亜鉛-アルミニウム系脱硫材などについては、粉粒体や多孔質粒子の形態で用いることができる。具体的には、例えば、粉粒体や多孔質粒子の形態の上記硫黄除去材を、ガスカラム内に充填し、これに還元性ガスを通ガスすることによって、還元性ガス中の硫黄分を除去することができる。このような手法を採用することによって、

還元性ガスの温度を過度に下げる事なく、硫黄分を除去して高温水蒸気電気分解槽に供給する事ができるので好ましい。

[0202] 本発明において硫黄除去材として用いることのできる銅-亜鉛系脱硫材は、例えば、銅化合物(例えば硝酸銅、酢酸銅等)と亜鉛化合物(例えば硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等)を含む水溶液とアルカリ物質(例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等)の水溶液を使用して、通常の共沈法によって沈殿を生じさせ、生成した沈殿を乾燥し、300°C程度で焼成して、酸化銅-酸化亜鉛の混合物を得た後、不活性ガスによって希釈した水素ガスの存在下で150~300°C程度で還元処理することによって形成することができる。また、得られる銅-亜鉛系脱硫材に、酸化クロムのような他の金属酸化物を他の担体成分として配合することもできる。

[0203] また、本発明において硫黄除去材として用いることのできる銅-亜鉛-アルミニウム系脱硫材は、例えば、銅化合物(例えば硝酸銅、酢酸銅等)と亜鉛化合物(例えば硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等)とアルミニウム化合物(例えば硝酸アルミニウム、アルミニ酸ナトリウム等)を含む水溶液とアルカリ物質(例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等)の水溶液を使用して、通常の共沈法によって沈殿を生じさせ、生成した沈殿を乾燥し、300°C程度で焼成して、酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウムの混合物を得た後、不活性ガスによって希釈した水素ガスの存在下で150~300°C程度で還元処理することによって形成することができる。また、得られる銅-亜鉛系脱硫材に、酸化クロムのような他の金属酸化物を他の担体成分として配合することもできる。

[0204] なお、上述したように、還元性ガスは、本発明方法によって還元性ガス中の硫黄分を1ppm以下好ましくは、0.1ppm以下とした後に、高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する事が好ましい。本発明者らの研究によって、電解装置の陽極側に供給される還元性ガス中の硫黄分濃度を上記の数値以下にすることによって、電解装置の耐久性を著しく向上させることができることが分かった。

[0205] 本発明の第6の態様によれば、より経済的な水素製造が可能になり、水素を用いて化学製品を工業的に製造する産業において本発明によって製造される高純度水素ガスを提供する事が出来る。また、燃料電池用途に利用される燃料として、本発明によって製造される高純度水素ガスを利用できる。更に、燃料電池自動車が普及す

るなかで、大量の高純度水素の需要が要求されるが、本発明は、地域に関係なく、全国的範囲で、高純度水素ガスを低価格で製造することにより、燃料電池自動車のより一層の普及を促進できる。

実施例

以下の実施例によって、高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガス中の硫黄分濃度を1ppm以下好ましくは、0.1ppm以下にすることによって、電解装置の耐久性を著しく向上させることを示す。

- [0206] 図23に示すフローにしたがって、ガスボンベから、硫黄濃度を100ppm、10ppm、1ppm、0.1ppmに調整したメタンガスを、温度調整器によって温度を約700°Cに調整した後、固体酸化物電解質隔膜によって電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解槽の陽極側に供給し、陰極側に約700°Cの高温水蒸気を供給し、電極に電力を印可して水蒸気の電気分解を行った。固体酸化物電解質としては、イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)を用いた。
- [0207] 電解槽の陰極側から生成する水素含有ガスを、流量計及びガス濃度計に通して、流量及び水素ガス濃度を測定しながら、電解槽を継続運転した。
- [0208] 図24に、電解装置での電解電圧の変化を示す。電解槽の陽極側に供給する還元性ガス中の硫黄分濃度が100ppm、10ppmの場合には、それぞれ運転100時間及び運転200時間程度で電解電圧が急激に上昇し、この時点で運転を停止した。還元性ガス中の硫黄分濃度が1ppm、0.1ppmの場合には300時間を超えても電解電圧は初期電圧と変化せずに安定しており、高濃度の水素を含有するガスが安定した流量で得られた。電解電圧が上昇するということは、より大きな電圧が必要となるため、電解装置としては性能が低下したことを意味する。図24より、電解槽の陽極側に供給する還元性ガス中の硫黄分濃度が1ppm、より好ましくは0.1ppm以下の場合に、高温水蒸気電解装置の耐久性が著しく向上したことが分かる。
- [0209] 本発明の各種態様は、以下の通りである。
- [0210] 1. 固体酸化物電解質膜を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、電解槽に

供給する還元性ガス及び水蒸気の温度を200～500℃とすることを特徴とする水素の製造方法。

- [0211] 2. 該供給する還元性ガス及び水蒸気を、反応後の高温ガス及び高温水素と熱交換させることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする上記第1項に記載の水素の製造方法。
- [0212] 3. 該供給する還元性ガス及び水蒸気を、他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする上記第1項に記載の水素の製造方法。
- [0213] 4. 該供給する還元性ガスに高温ガスを加えることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする上記第1項に記載の水素の製造方法。
- [0214] 5. 該供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスの混合ガス並びに該水蒸気を、反応後の高温ガス並びに反応後の高温水素と熱交換させることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする上記第1項又は第4項に記載の水素の製造方法。
- [0215] 6. 該供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスの混合ガスを他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする上記第1項又は第4項に記載の水素の製造方法。
- [0216] 7. 電解電圧を必要エネルギーの20～40%の範囲で運転することを特徴とする上記第1項～第6項のいずれかに記載の水素の製造方法。
- [0217] 8. 該供給する還元性ガスの塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度を10ppm以下とすることを特徴とする上記第1項～第7項のいずれかに記載の水素の製造方法。
- [0218] 9. 該供給する還元性ガスは有機物の熱分解で生成した還元性ガスであり、スクラバーなどで洗浄・除塵したものであることを特徴とする上記第1項～第8項のいずれかに記載の水素の製造方法。
- [0219] 10. 該供給する還元性ガスは製鉄プラントのコークス炉や高炉で生成する副生ガスであることを特徴とする上記第1項～第8項のいずれかに記載の水素の製造方法。
- [0220] 11. 該供給する還元性ガスは石油プラントの副生ガスであることを特徴とする上記第1項～第8項のいずれかに記載の水素の製造方法。

- [0221] 12. 熱分解原料の有機物を廃木材・生ごみなどのバイオマス及び石油残渣とすることを特徴とする上記第9項に記載の水素の製造方法。
- [0222] 13. 固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、更に、電解槽に供給される還元性ガス及び水蒸気を200～500℃に昇温する手段を具備することを特徴とする水素の製造装置。
- [0223] 14. 還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路と、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路のそれぞれに流量制御弁を設けて運転条件を最適制御することを特徴とする上記第13項に記載の水素の製造装置。
- [0224] 15. 電解槽の陽極側および陰極側のガス出口ラインに温度計を設け、温度が一定になるように、該流量制御弁を制御することを特徴とする上記第14項に記載の水素の製造装置。
- [0225] 16. 固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、陰極側に供給する水蒸気として、原子力発電プラントの蒸気発生器からの水蒸気の一部を直接使用することを特徴とする高純度水素の製造方法。
- [0226] 17. 発生する水素ガス中に含まれるアンモニア、ヒドラジン等の不純物を、スクラバーなどで除去することを特徴とする上記第16項に記載の水素の製造方法。
- [0227] 18. 陽極側に供給される還元性ガスとして、原子力発電プラント内に設置した熱分解炉を用いて、発電施設内或いは周辺地域より収集される廃材、生ゴミ、並びに水産業や取水口のスクリーン等により回収される海洋生物等のバイオマスを原料として生成された熱分解ガスを用い、該熱分解ガスは、スクラバーなどで洗浄・除塵して、塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度を10ppm以下とすることを特徴とする上記第16項又は第17項に記載の水素の製造方法。
- [0228] 19. 原子力発電プラントの蒸気発生器から水素製造装置に供給される水蒸気量を制御することにより、原子力発電プラントの電気出力を制御可能と共に余剰蒸気を効率的に利用して、高純度の水素を発生、貯蔵することを特徴とする上記第16

項一第18項のいずれかに記載の水素の製造方法。

- [0229] 20. 水素製造装置に供給される蒸気として、加圧水型原子力発電プラントの蒸気発生器から発生する200～300℃の蒸気を使用することを特徴とする上記第16項一第19項のいずれかに記載の水素製造方法。
- [0230] 21. 水素製造装置に供給される蒸気として、高速増殖型原子力発電プラントの蒸気発生器から発生する300～500℃の蒸気を使用することを特徴とする上記第16項一第19項のいずれかに記載の水素製造方法。
- [0231] 22. 水素製造装置に供給される蒸気として、高温ガス型原子力発電プラントの蒸気発生器から発生する500～700℃の蒸気を使用することを特徴とする上記第16項一第19項のいずれかに記載の水素製造方法。
- [0232] 23. 固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、電解槽の陰極側に供給する水蒸気として、原子力発電プラントの蒸気発生器からの水蒸気の一部を直接使用することを特徴とする水素の製造装置。
- [0233] 24. 電解槽の陰極側から発生する生成水素ガスを処理して、生成水素ガス中に含まれるアンモニア、ヒドラジン等の不純物を除去する手段を更に具備することを特徴とする上記第23項に記載の装置。
- [0234] 25. 廃材、生ゴミ、並びに水産業や取水口のスクリーン等により回収される海洋生物等のバイオマスを熱分解して還元性ガスを生成させる熱分解炉、該熱分解炉で生成させた還元性ガスを処理して塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度を10ppm以下とする手段、塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度が低減せしめられた還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路、を更に具備することを特徴とする上記第23項又は第24項に記載の装置。
- [0235] 26. 固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、陰極側に供給する水蒸気として、沸騰水型原子力発電プラントの原子炉からの蒸気の一部を直接使用することを特徴とする高純度水素の製造方法。

[0236] 27. 陽極側に供給される還元性ガスとして、原子力発電プラント内に設置した熱分解炉を用いて、発電施設内或いは周辺地域より収集される廃材、生ゴミ、並びに水産業や取水口のスクリーン等により回収される海洋生物等のバイオマスを原料として生成された熱分解ガスを用い、該熱分解ガスは、スクラバーなどで洗浄・除塵して、塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度を10ppm以下とすることを特徴とする上記第26項に記載の水素の製造方法。

[0237] 28. 沸騰水型原子力発電プラントの原子炉から水素製造装置に供給される水蒸気量を制御することにより、沸騰水型原子力発電プラントの電気出力を制御可能と共に余剰蒸気を効率的に利用して、高純度の水素を発生、貯蔵することを特徴とする上記第26項又は第27項に記載の水素の製造方法。

[0238] 29. 上記第26項ー第28項のいずれかの方法によって製造された水素ガスを、一旦放射線管理区域内に設置した水素ガス受けタンクに貯留し、沸騰水型原子炉の一次冷却系に注入することによって沸騰水型原子炉における炉内構造物の応力腐食割れを予防することを特徴とする、沸騰水型原子力発電システム。

[0239] 30. 上記第26項ー第28項のいずれかの方法によって製造された水素ガスを、一旦放射線管理区域内に設置した水素ガス受けタンクに貯留し、原子力発電プラント内で発生する放射性雑固体の焼却炉用の燃料として使用することを特徴とする、沸騰水型原子力発電システム。

[0240] 31. 上記第26項ー第28項のいずれかの方法によって製造された水素ガスを、一旦放射線管理区域内に設置した水素ガス受けタンクに貯留し、発電機の冷却材として使用することを特徴とする、沸騰水型原子力発電システム。

[0241] 32. 固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、電解槽の陰極側に供給する水蒸気として、沸騰水型原子力発電プラントの原子炉からの蒸気の一部を直接使用することを特徴とする水素の製造装置。

[0242] 33. 廃材、生ゴミ、並びに水産業や取水口のスクリーン等により回収される海洋生物等のバイオマスを熱分解して還元性ガスを生成させる熱分解炉、該熱分解炉で生成させた還元性ガスを処理して塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度を10ppm以下と

する手段、塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度が低減せしめられた還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路、を更に具備することを特徴とする上記第32項に記載の装置。

- [0243] 34. 沸騰水型原子炉発電システムと、上記第32項又は第33項に記載の水素製造装置と、該水素製造装置で生成する水素を沸騰水型原子炉の一次冷却系に注入する手段を含むことを特徴とする、沸騰水型原子力発電プラント。
- [0244] 35. 沸騰水型原子炉発電システムと、放射性雑固体の焼却炉と、上記第32項又は第33項に記載の水素製造装置と、該水素製造装置で生成する水素を上記焼却炉の燃料として供給する手段を含むことを特徴とする、沸騰水型原子力発電プラント。
- [0245] 36. 沸騰水型原子炉発電システムと、上記第32項又は第33項に記載の水素製造装置と、該水素製造装置で生成する水素を発電機の冷却系に供給する手段を含むことを特徴とする、沸騰水型原子力発電プラント。
- [0246] 37. 固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムにおいて、陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方を昇温させる手段を具備することを特徴とする水素製造システム。
- [0247] 38. 固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陰極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムにおいて、高温水蒸気電解装置の陽極側から排出される高温の排ガス及び陰極側から排出される高温の水素含有ガスの少なくとも一方から熱を回収する手段を具備することを特徴とする水素製造システム。
- [0248] 39. 固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムにおいて、高温水蒸気電解装置の陽極側から排出される高温の排ガス及び陰極側から排出される高温の水素含有ガスの少なくとも一方から熱を回収する手段と、回収された熱を用いて

高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方を昇温させる手段とを具備することを特徴とする水素製造システム。

- [0249] 40. 固体酸化物電解質を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造するシステムにおいて、高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方の温度を調整すると共に、高温水蒸気電解装置の陽極側から排出される高温の排ガス及び陰極側から排出される高温の水素含有ガスの少なくとも一方から熱を回収する手段を具備することを特徴とする水素製造システム。
- [0250] 41. 高温水蒸気電解装置の陽極側に供給される還元性ガスの一部を分岐して燃焼させ、その燃焼熱によって残りの還元性ガスを加熱して高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する上記第37項ー第40項のいずれかに記載の水素製造システム。
- [0251] 42. 廃棄物類処理施設、発電所、熱利用施設又は都市インフラ施設から発生する廃熱、工業炉からの熱、工場からの熱或いは炭鉱施設から発生する熱を、高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガス及び水蒸気の少なくとも一方を加熱する熱源として利用することを特徴とする上記第37項ー第40項のいずれかに記載の水素製造システム。
- [0252] 43. 高温水蒸気電解装置に供給する電力を外部から供給することを特徴とする上記第37項ー第40項のいずれかに記載の水素製造システム。
- [0253] 44. 製造される水素ガスと同伴する水蒸気を凝縮器で凝縮水として回収し、回収された水を高温水蒸気電解装置に供給する高温水蒸気を製造するための原水として用いる上記第37項ー第40項のいずれかに記載の水素製造システム。
- [0254] 45. 高温水蒸気電解装置の陽極側から排出される排ガスを燃焼させ、その燃焼熱を熱交換器で熱回収して、回収された熱を高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方の加熱源として利用することを特徴とする上記第37項ー第40項のいずれかに記載の水素製造システム。
- [0255] 46. 当該水素製造システムによって製造される水素ガスを燃料として用いる燃料電

池発電装置からの廃熱を、高温水蒸気電解装置の陽極側へ供給する還元性ガス及び陰極側に供給する水蒸気の少なくとも一方の加熱源として利用することを特徴とする上記第37項ー第40項のいずれかに記載の水素製造システム。

- [0256] 47. 高温水蒸気電解装置の陰極側から排出される高温の水素含有ガスから水蒸気を除去することによって高温の水素ガスを得、これをガス動力回収器にかけることによって高温水素ガスの熱エネルギーを動力若しくは電力として回収することを特徴とする上記第37項ー第40項のいずれかに記載の水素製造システム。
- [0257] 48. 高温水蒸気電解装置の陰極側から排出される高温の水素含有ガスを蒸気タービンに供給することによって高温水素含有ガスの熱エネルギーを動力若しくは電力として回収することを特徴とする上記第37項ー第40項のいずれかに記載の水素製造システム。
- [0258] 49. 固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に水蒸気を陰極側に供給して陽極側と陰極側に電圧を与え、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせる水素製造方法において、陽極側に供給する還元性ガスとして、下水及び／又は排水及び／又は廃棄物のメタン発酵により発生する消化ガスを使用することを特徴とする水素製造方法。
- [0259] 50. 該水素製造方法によって発生する排熱の少なくとも一部をメタン発酵の加温に利用し、それにより発生する消化ガスを陽極側に供給する還元性ガスとして使用する上記第49項に記載の方法。
- [0260] 51. 該水素製造方法によって発生する水素を燃料電池に供給し、燃料電池で発生する排熱の一部をメタン発酵の加温に利用し、それにより発生する消化ガスを陽極側に供給する還元性ガスとして使用する上記第49項に記載の方法。
- [0261] 52. 上記第49項ー第51項のいずれかに記載の水素製造方法によって発生する水素を水素貯蔵装置に貯蔵し、貯蔵された水素を燃料電池の燃料として使用することを特徴とする燃料電池による発電方法。
- [0262] 53. 上記第49項ー第51項のいずれかに記載の水素製造方法によって発生する水素を、水素化反応・脱水素反応を利用する水素貯蔵媒体を用いる水素貯蔵装置に貯蔵し、貯蔵された水素を燃料電池の燃料として使用する燃料電池による発電方

法であって、水素貯蔵媒体への水素の貯蔵時の水素化反応或いは貯蔵媒体からの水素の放出時の脱水素反応に必要な熱源として、該水素製造方法によって発生する排熱の少なくとも一部を利用することを特徴とする方法。

- [0263] 54. 水素貯蔵媒体として、水素吸蔵合金又は有機ハイドライドを用いる上記第53項に記載の方法。
- [0264] 55. 固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、更に、下水及び／又は排水及び／又は廃棄物をメタン発酵処理するメタン発酵槽と、該メタン発酵槽から発生する消化ガスを電解槽の陽極側に供給する管路とを具備することを特徴とする水素製造システム。
- [0265] 56. 電解槽より発生する高温の水素含有ガス及び／又は排ガスから熱を回収する手段、及び回収された熱の少なくとも一部をメタン発酵槽の加温用熱源として供給する手段を更に具備する上記第55項に記載の水素製造システム。
- [0266] 57. 燃料電池と、該水素製造システムによって発生する水素を該燃料電池に供給する管路と、燃料電池で発生する排熱の少なくとも一部をメタン発酵槽の加温用熱源として供給する手段を更に具備する上記第55項に記載の水素製造システム。
- [0267] 58. 上記第55項ー第57項のいずれかに記載の水素製造システムと、該水素製造システムによって発生する水素を貯蔵する手段と、燃料電池と、該水素貯蔵手段に貯蔵された水素を燃料電池に供給する手段とを具備することを特徴とする発電システム。
- [0268] 59. 水素貯蔵手段として、水素化反応・脱水素反応を利用する水素貯蔵媒体を用いる水素貯蔵装置を用い、水素貯蔵媒体への水素の貯蔵時の水素化反応或いは貯蔵媒体からの水素の放出時の脱水素反応に必要な熱源として、該水素製造システムから発生する排熱の少なくとも一部を供給する手段を更に具備する上記第58項に記載の発電システム。
- [0269] 60. 固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に、高温水蒸気を陰極側に供給し、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、電解電圧を低減させる水素製造方法において、還元性ガスを、硫黄除

去装置で処理した後に陽極側に供給することを特徴とする水素製造方法。

- [0270] 61. 硫黄除去装置を用いて還元性ガス中の硫黄分を1ppm以下好ましくは、0.1ppm以下として陽極側に供給することを特徴とする上記第60項に記載の水素製造方法。
- [0271] 62. 該硫黄除去装置において、硫黄除去材として、活性炭、鉄、ニッケル、鉄及びニッケルを主成分とする合金、鉄及びニッケルをアルミナに担持した金属担持材料、銅-亜鉛系脱硫材、銅-亜鉛-アルミニウム系脱硫材を用いることを特徴とする上記第60項又は第61項に記載の水素製造方法。
- [0272] 63. 固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路、及び還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路を具備し、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路に硫黄除去装置を配したことを特徴とする水素製造装置。
- [0273] 64. 該硫黄除去装置において、硫黄除去材として、活性炭、鉄、ニッケル、鉄及びニッケルを主成分とする合金、鉄及びニッケルをアルミナに担持した金属担持材料、銅-亜鉛系脱硫材、銅-亜鉛-アルミニウム系脱硫材を用いることを特徴とする上記第63項に記載の水素製造装置。

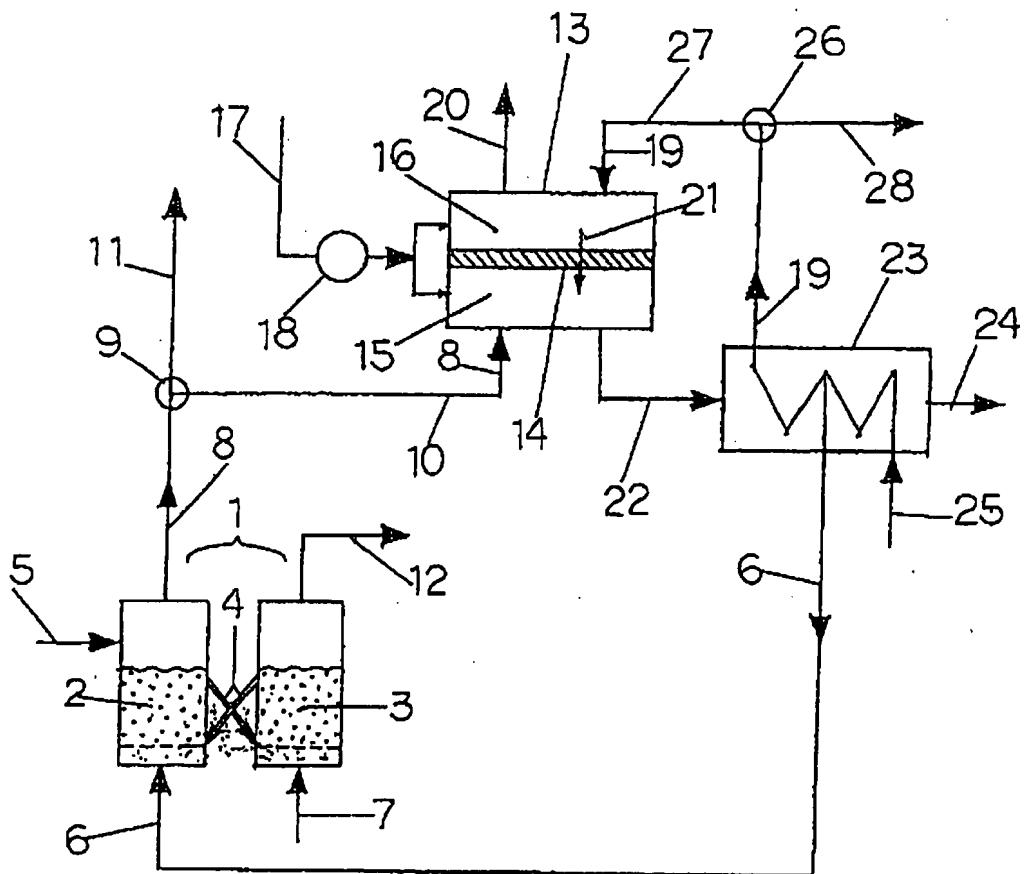
請求の範囲

- [1] 固体酸化物電解質膜を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、電解槽に供給する還元性ガス及び水蒸気の温度を200～500℃とすることを特徴とする水素の製造方法。
- [2] 該供給する還元性ガス及び水蒸気を、反応後の高温ガス及び高温水素と熱交換させることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1に記載の水素の製造方法。
- [3] 該供給する還元性ガス及び水蒸気を、他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1に記載の水素の製造方法。
- [4] 該供給する還元性ガスに高温ガスを加えることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1に記載の水素の製造方法。
- [5] 該供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスの混合ガス並びに該水蒸気を、反応後の高温ガス並びに反応後の高温水素と熱交換させることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1又は4に記載の水素の製造方法。
- [6] 該供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスの混合ガスを他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1又は4に記載の水素の製造方法。
- [7] 電解電圧を必要エネルギーの20～40%の範囲で運転することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の水素の製造方法。
- [8] 該供給する還元性ガスの塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度を10ppm以下とすることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の水素の製造方法。
- [9] 該供給する還元性ガスは有機物の熱分解で生成した還元性ガスであり、スクラバーなどで洗浄・除塵したものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の水素の製造方法。
- [10] 該供給する還元性ガスは製鉄プラントのコークス炉や高炉で生成する副生ガスであ

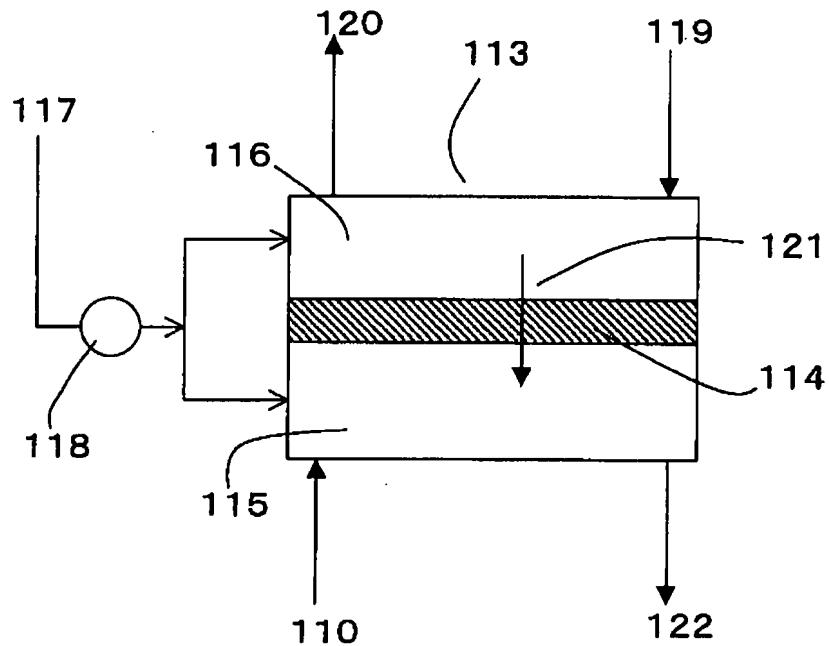
ることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の水素の製造方法。

- [11] 該供給する還元性ガスは石油プラントの副生ガスであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の水素の製造方法。
- [12] 热分解原料の有機物を廃木材・生ごみなどのバイオマス及び石油残渣とすることを特徴とする請求項9に記載の水素の製造方法。
- [13] 固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、更に、電解槽に供給される還元性ガス及び水蒸気を200～500℃に昇温する手段を具備することを特徴とする水素の製造装置。
- [14] 還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路と、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路のそれぞれに流量制御弁を設けて運転条件を最適制御することを特徴とする請求項13に記載の水素の製造装置。
- [15] 電解槽の陽極側および陰極側のガス出口ラインに温度計を設け、温度が一定になるように、該流量制御弁を制御することを特徴とする請求項14に記載の水素の製造装置。

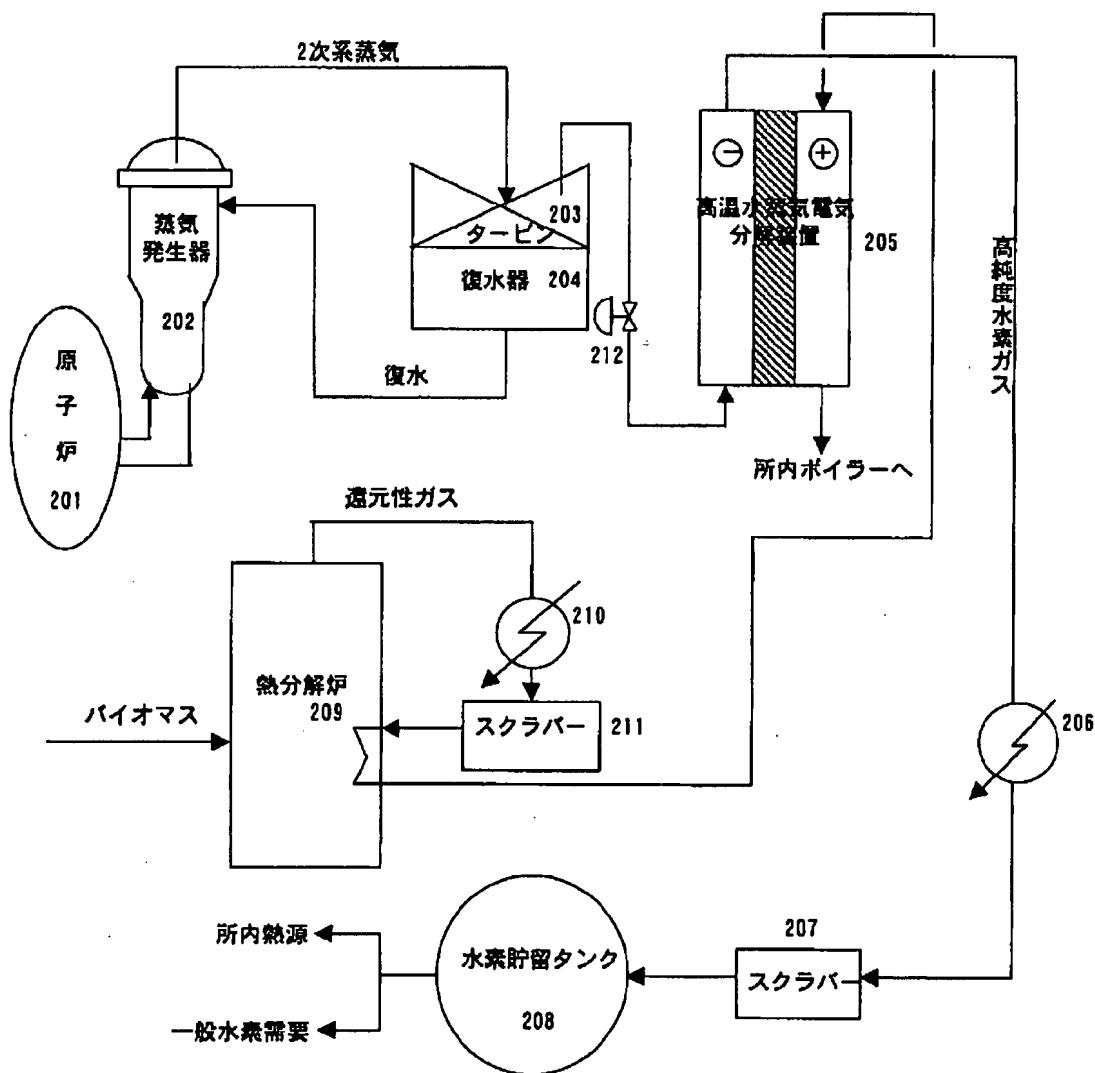
[図1]



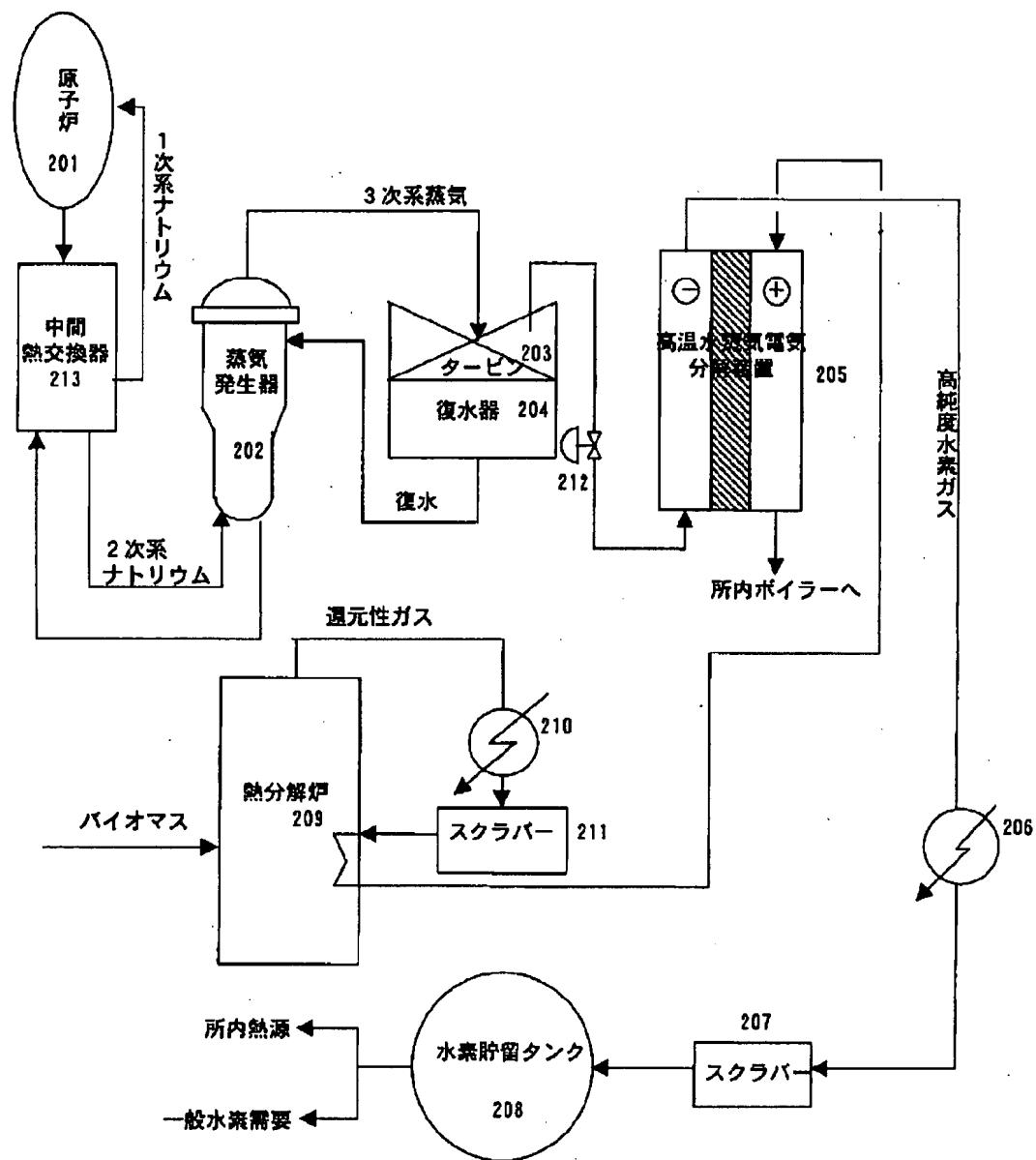
[図2]



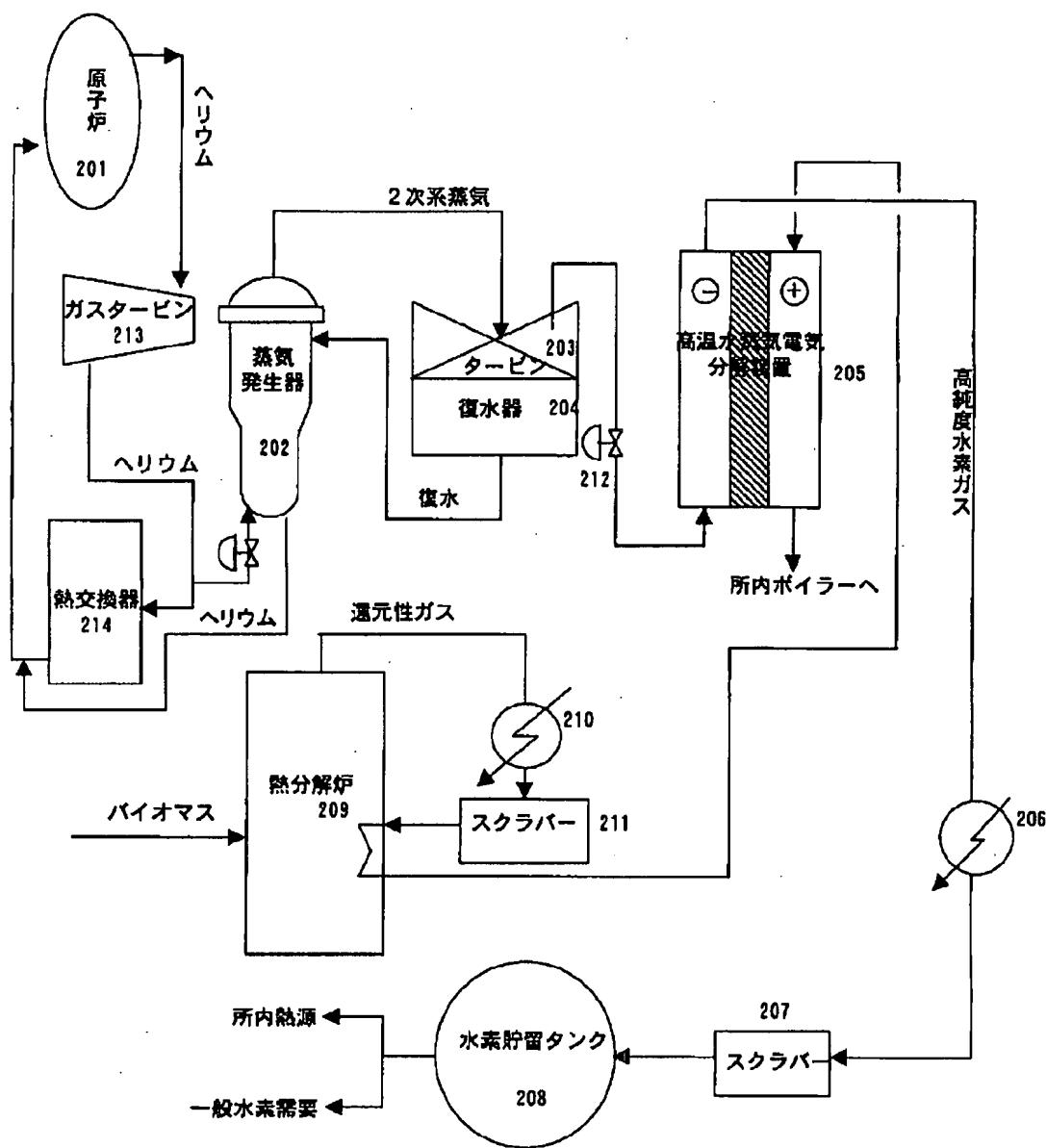
[図3]



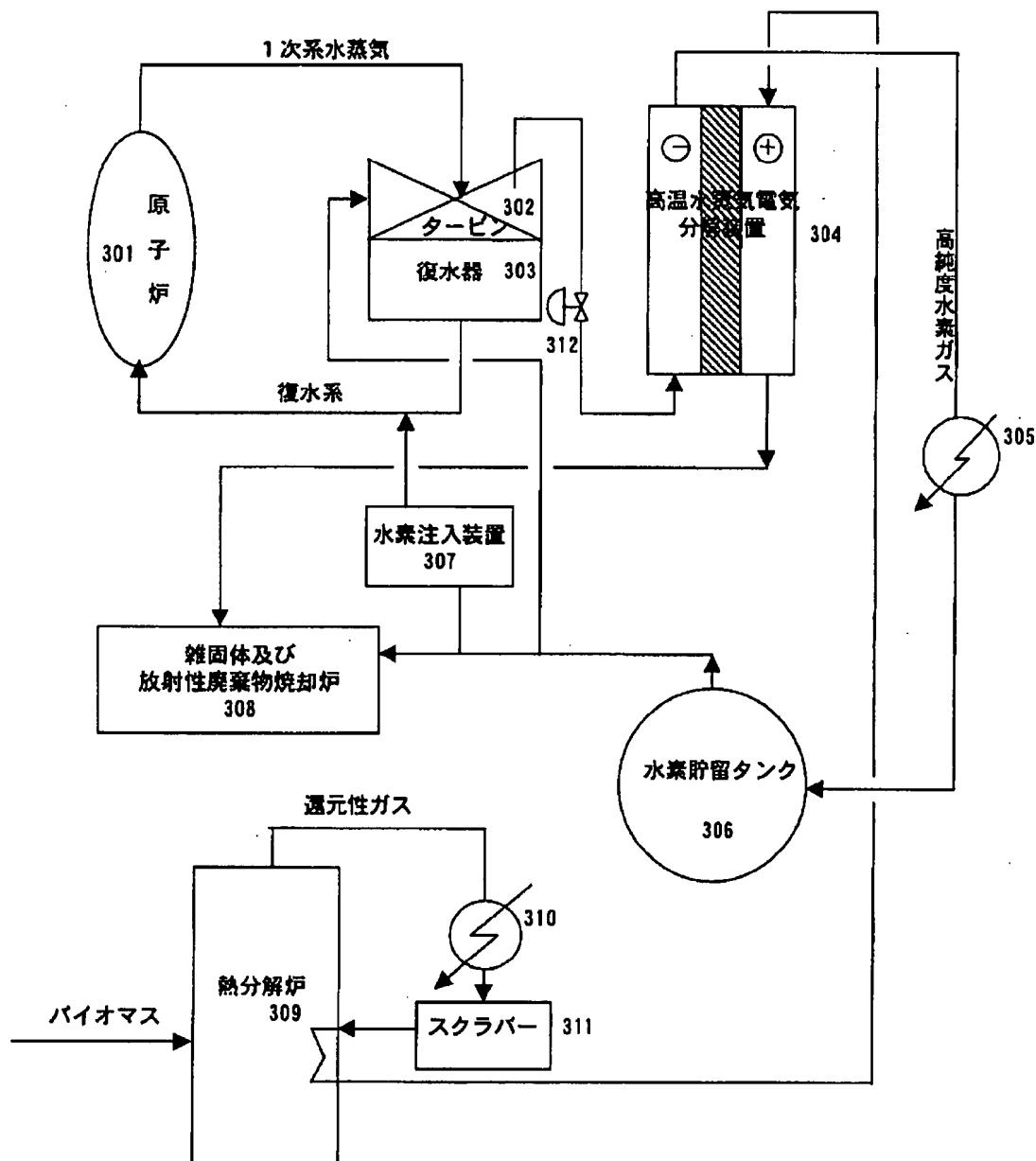
[図4]



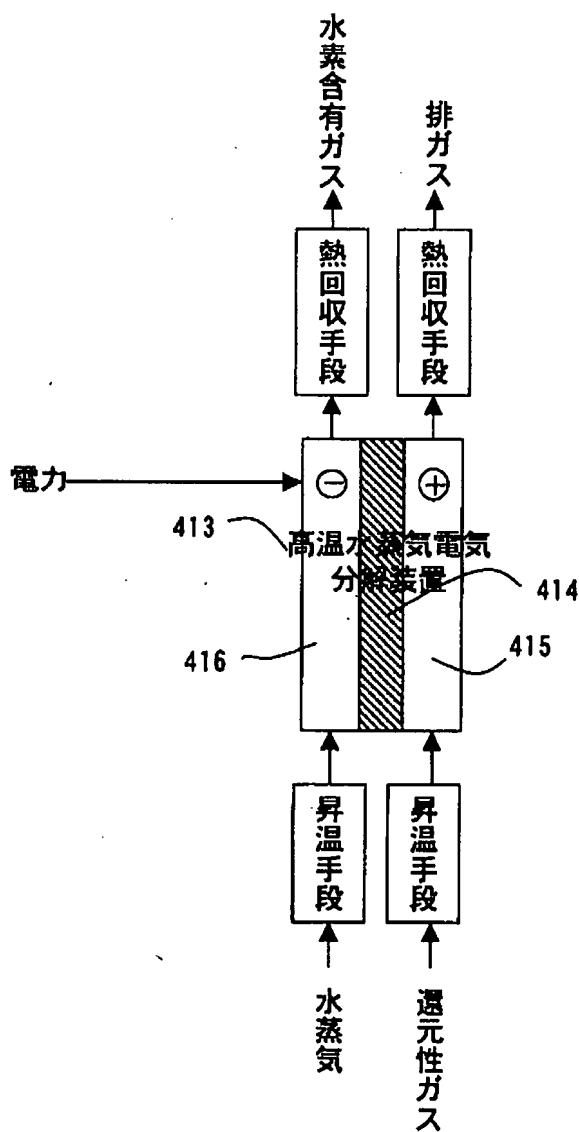
[図5]



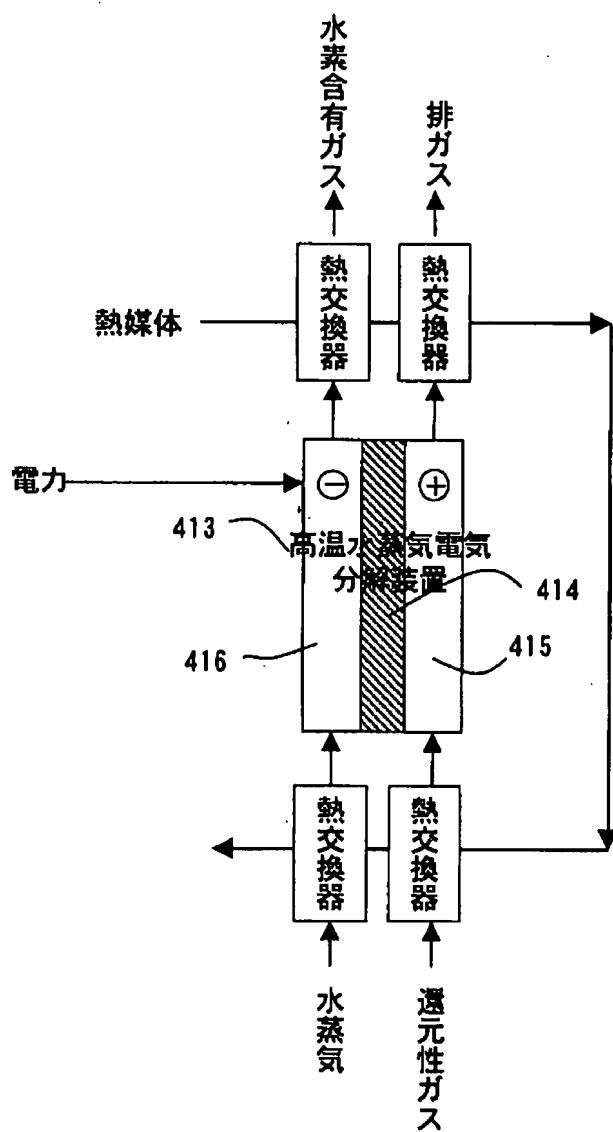
[図6]



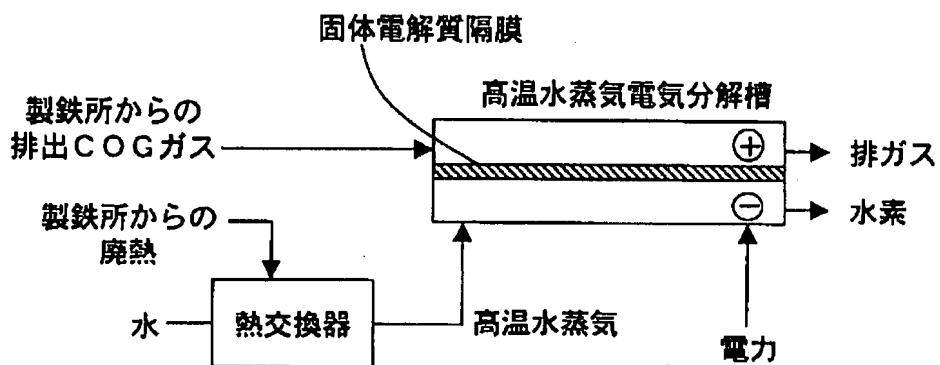
[図7]



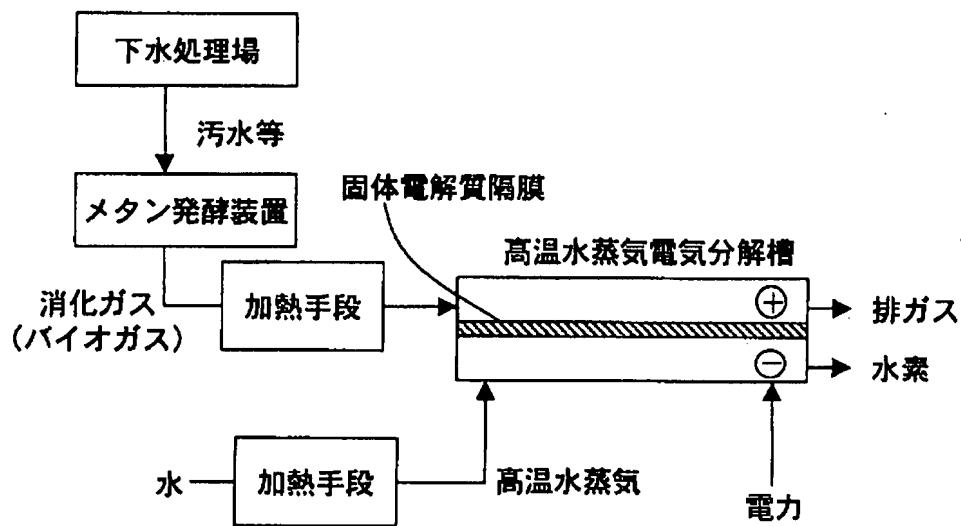
[図8]



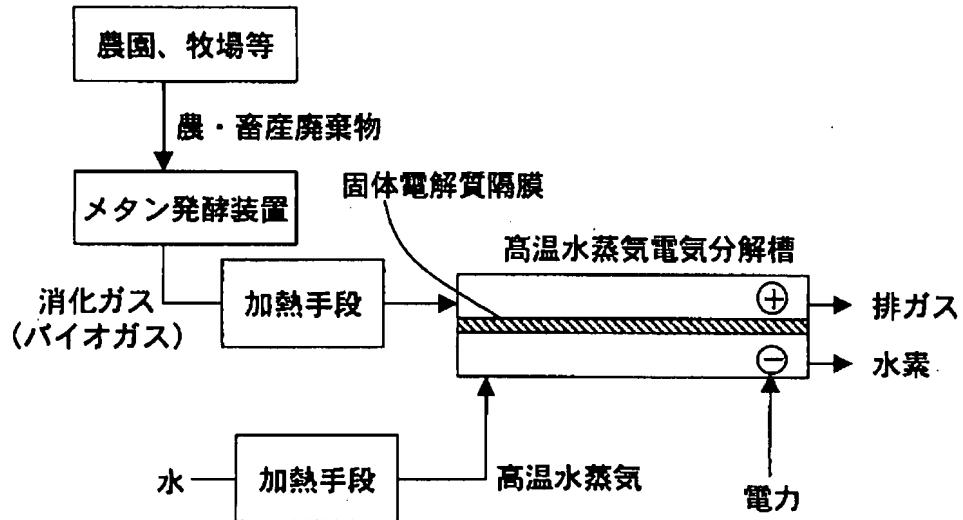
[図9]



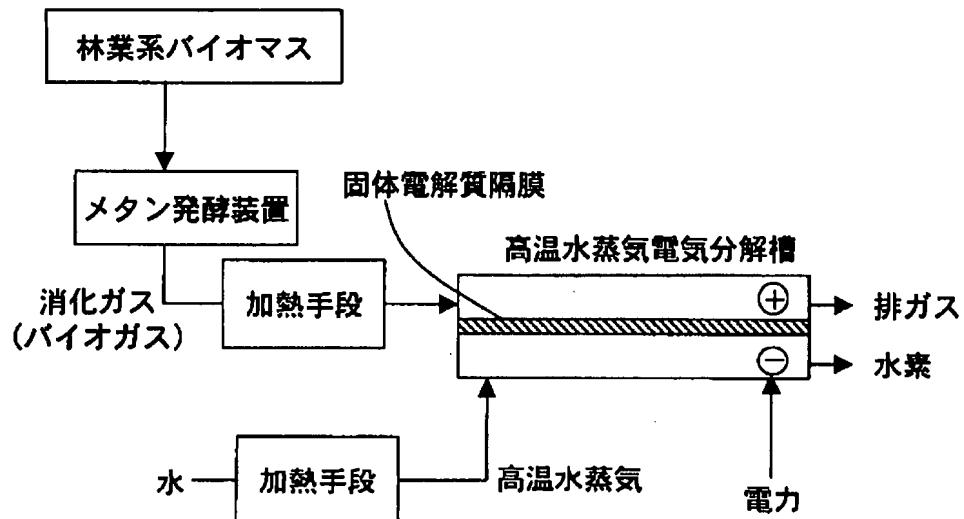
[図10]



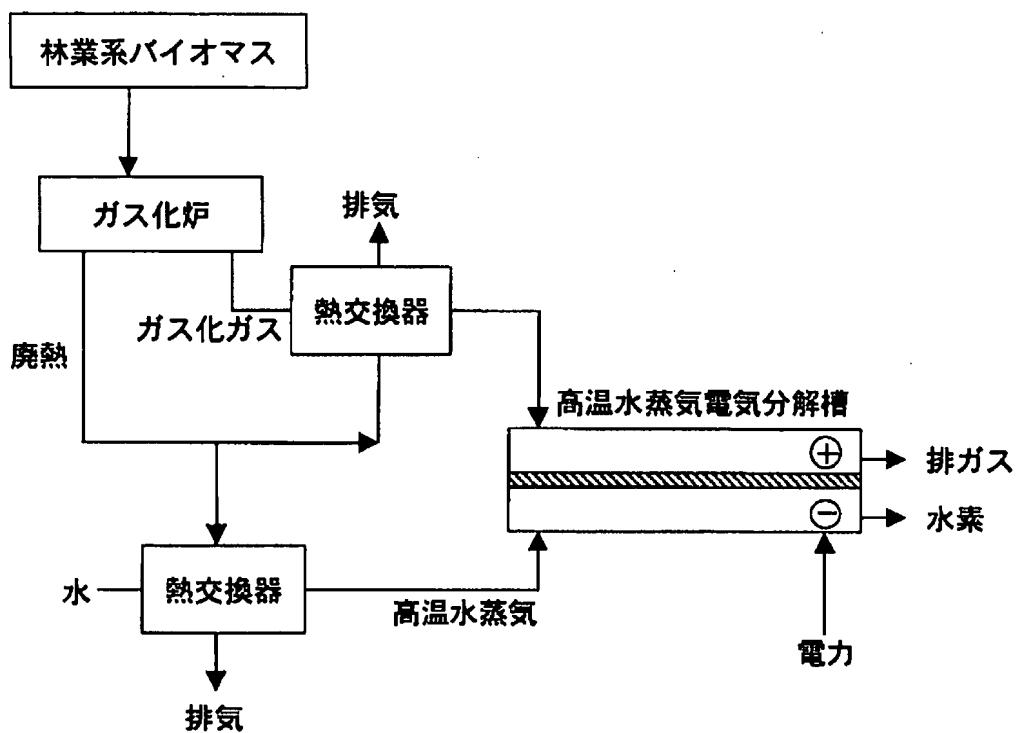
[図11]



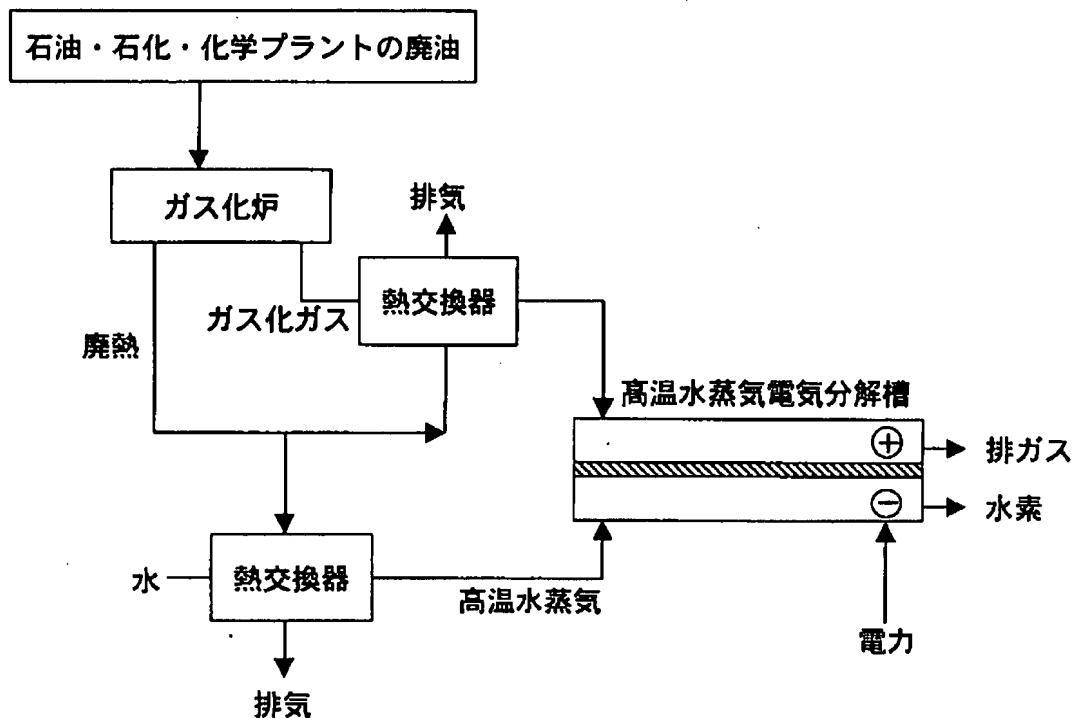
[図12]



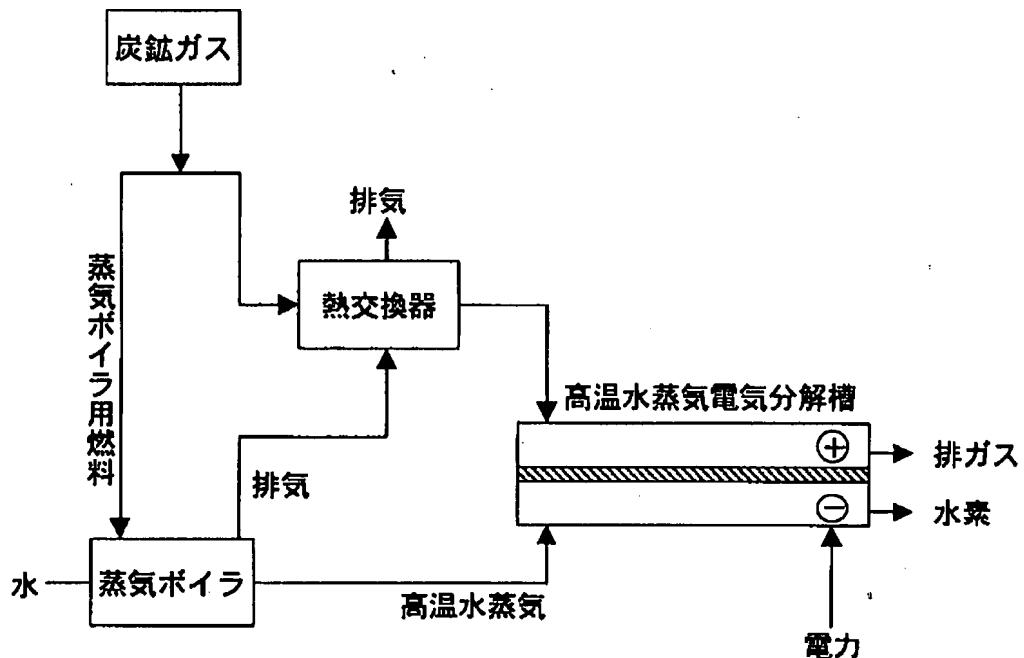
[図13]



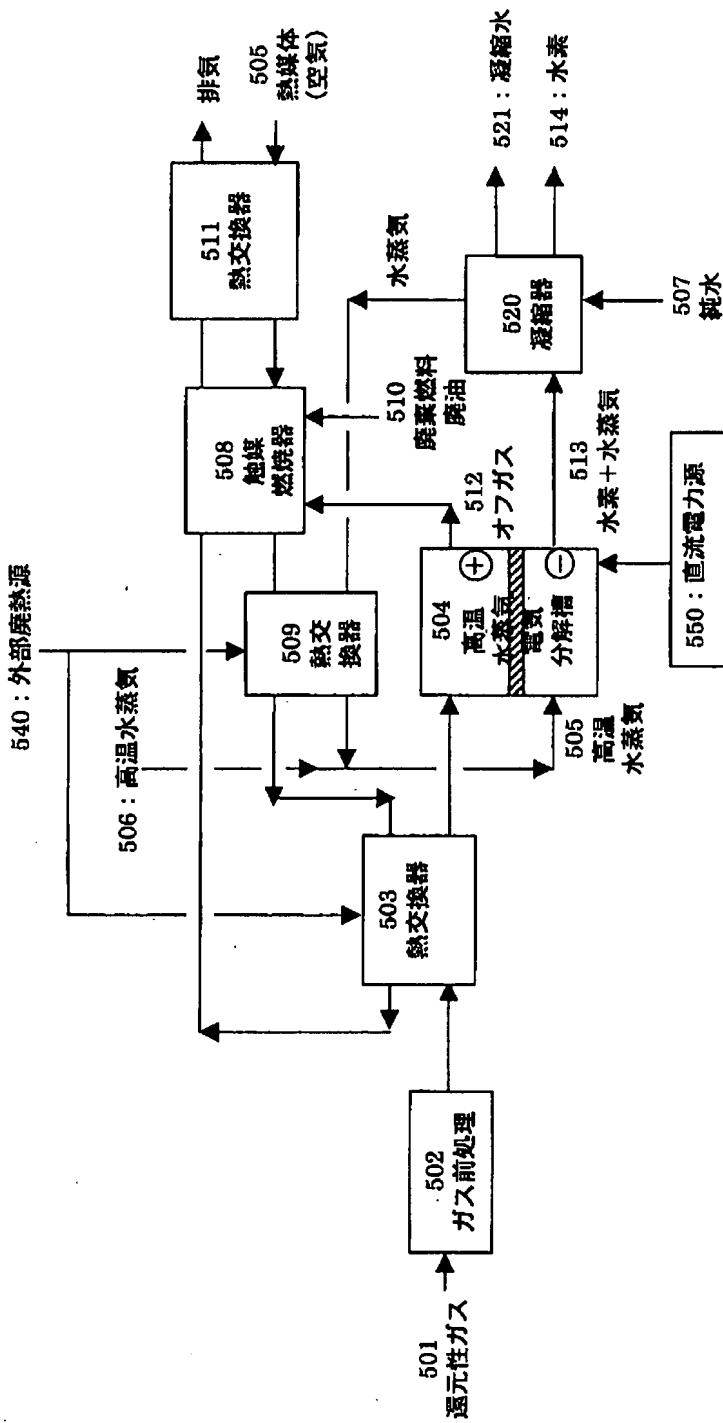
[図14]



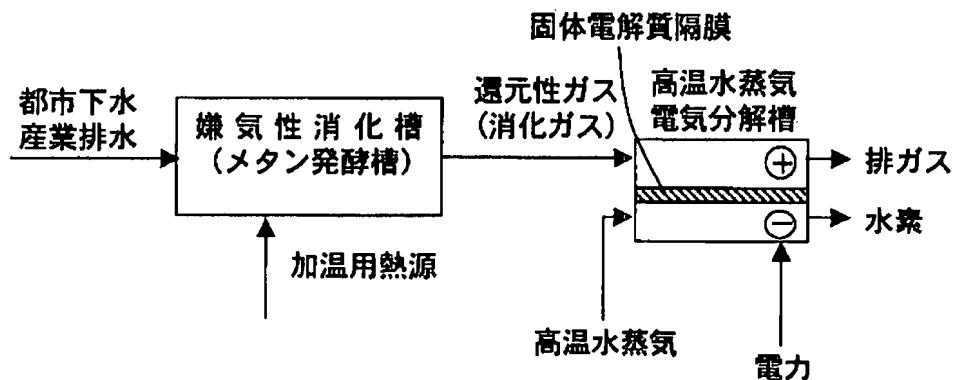
[図15]



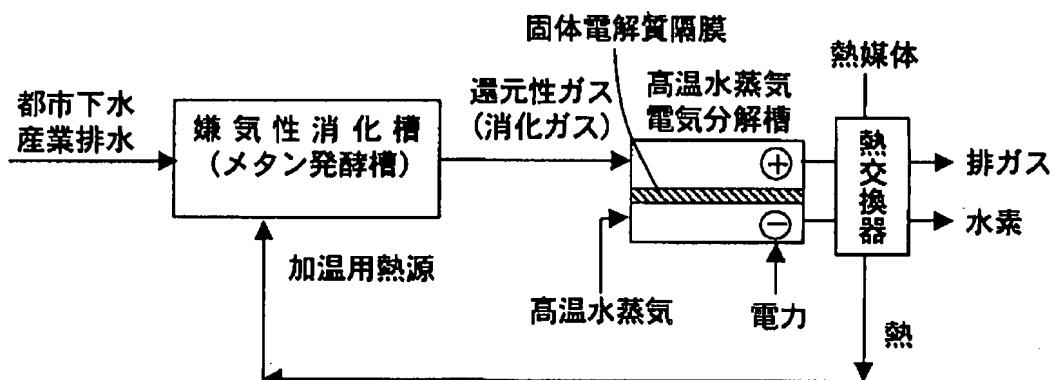
[図16]



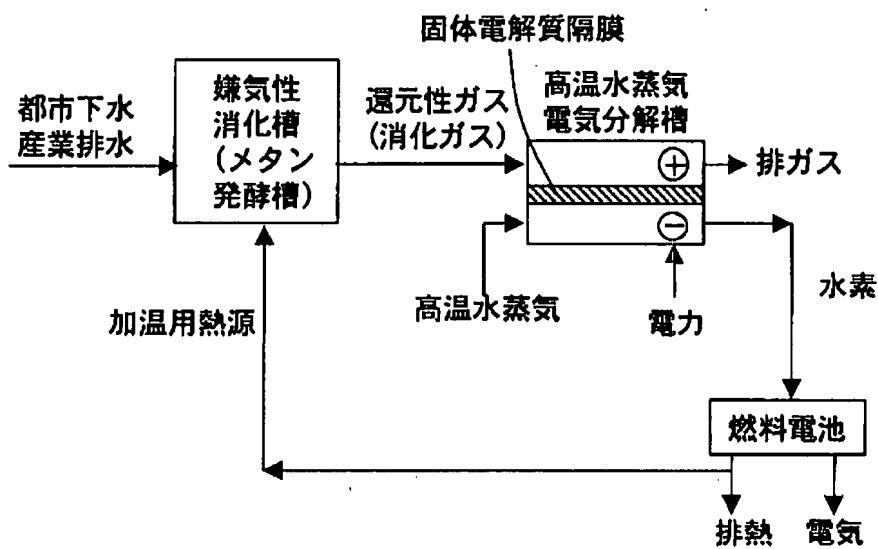
[図17]



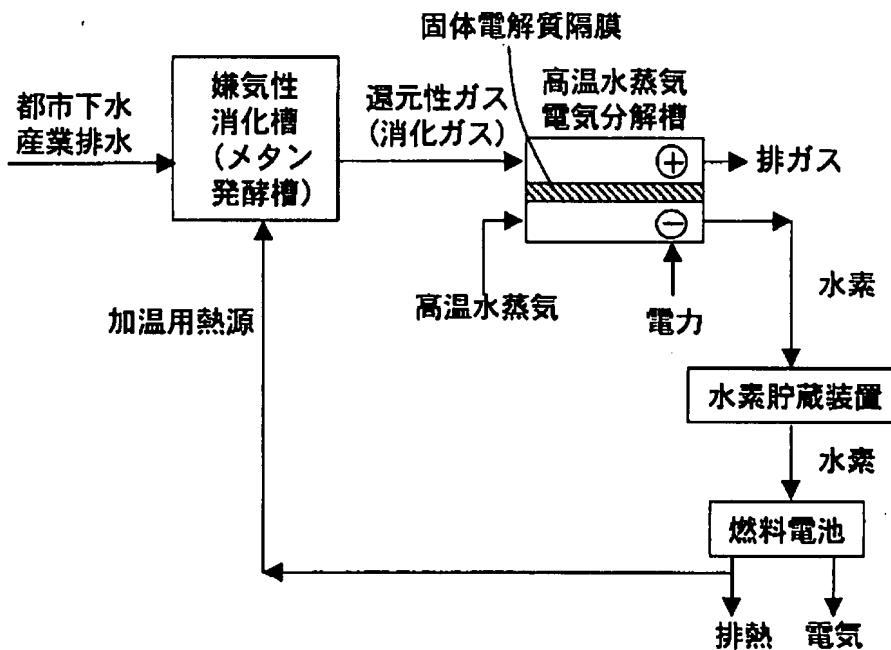
[図18]



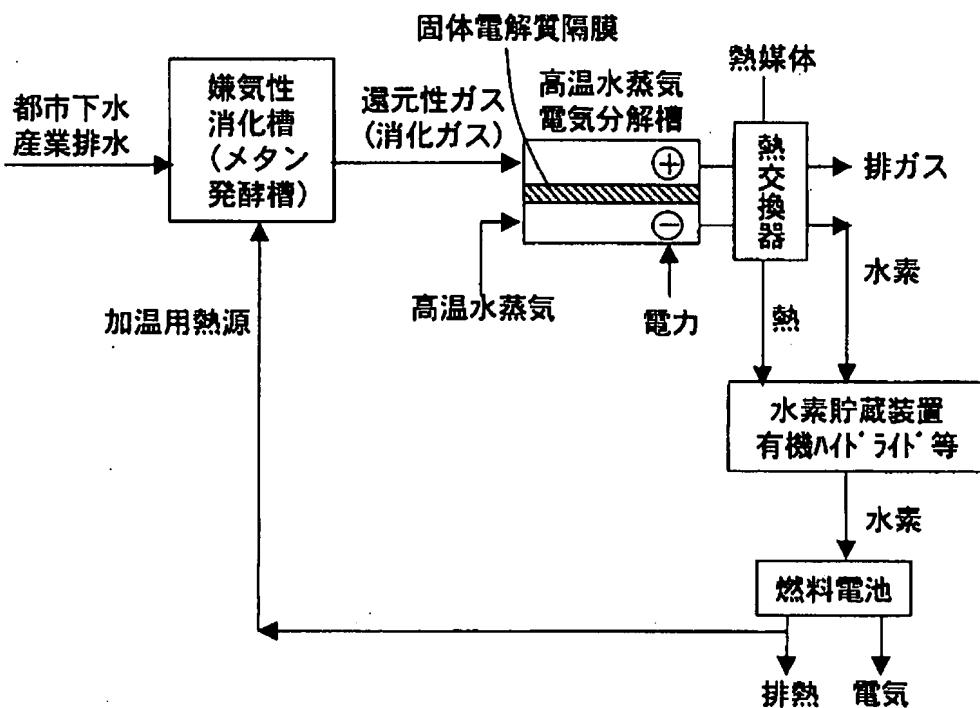
[図19]



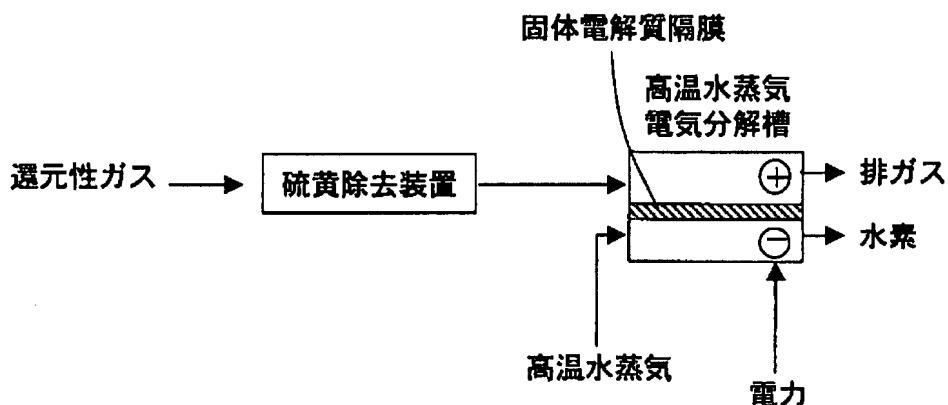
[図20]



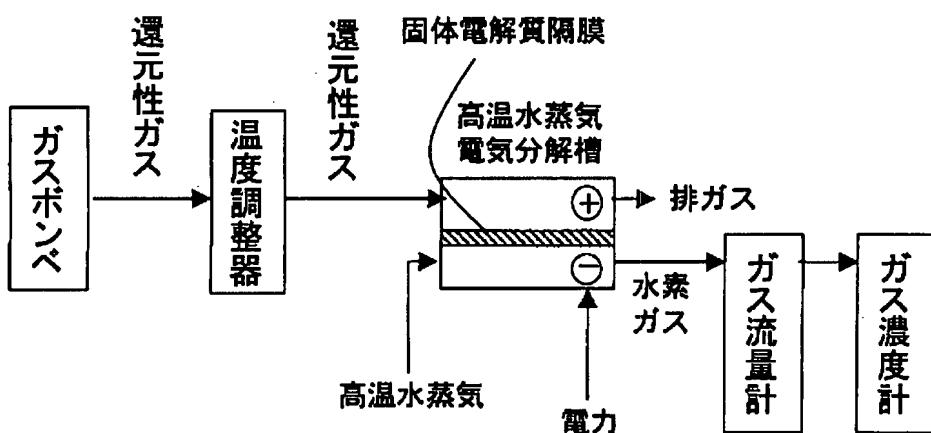
[図21]



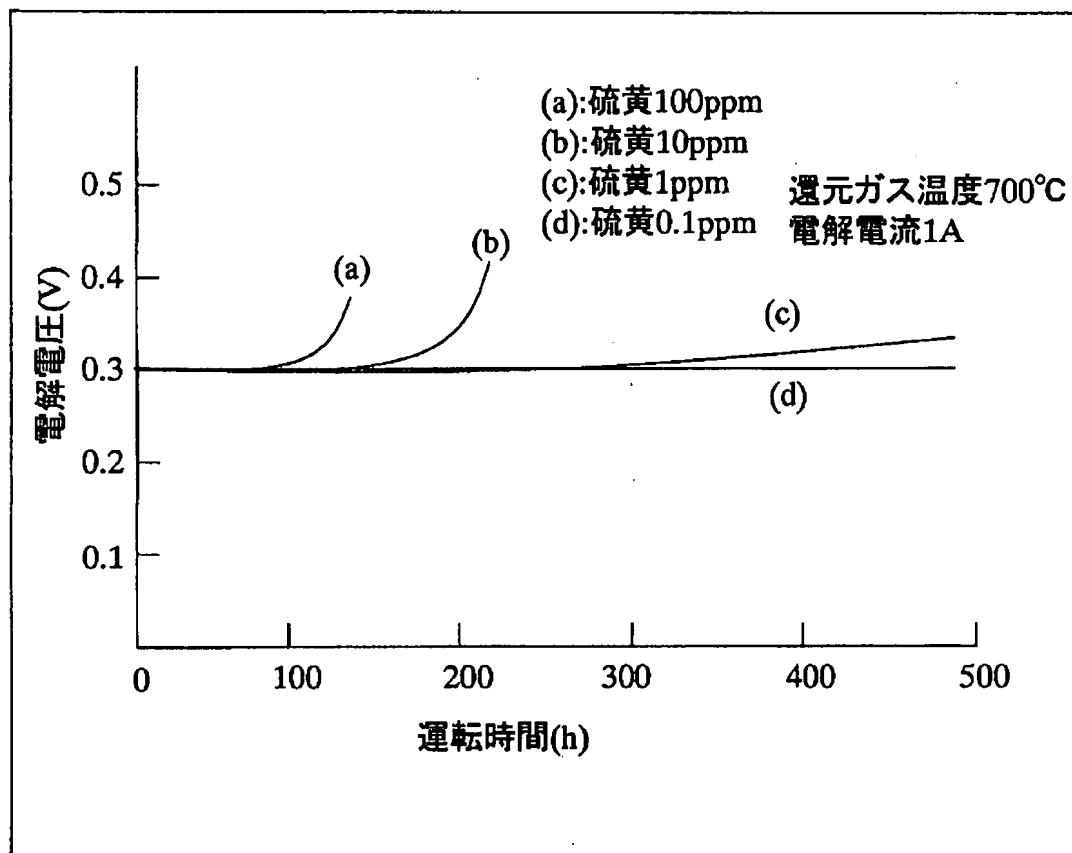
[図22]



[図23]



[図24]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ C25B1/10, C25B15/08, B09B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ C25B1/10, C25B15/08, B09B3/00, C01B3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-526655 A (The Regents of the University of California), 20 August, 2002 (20.08.02), Par. Nos. [0005] to [0031] & US 6051125 A	1,13,14 2,3,5-7, 8-12
Y	JP 04-041689 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 February, 1992 (12.02.92), Page 2, upper right column, line 1 to page 3, upper right column, line 2; Fig. 1 (Family: none)	2,3,5-7, 8-12
Y	JP 11-139803 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Par. Nos. [0003], [0011] to [0013] (Family: none)	8-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March, 2005 (23.03.05)Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002417

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-350188 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 04 December, 1992 (04.12.92), Full text (Family: none)	1-15
P,X	JP 2004-060041 A (Ebara Corp.), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text & US 0124095 A	1,13,14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C25B1/10, C25B15/08, B09B3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C25B1/10, C25B15/08, B09B3/00, C01B3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-526655 A (ザ リージェント オブ ザ ユニバーシティ オブ カリフォルニア) 2002. 08. 20, 段落【0005】-【0031】 & US 6051125 A	1, 13, 14
Y	JP 04-041689 A (三菱重工業株式会社) 1992. 02. 12, 2頁右上欄1行-3頁右上欄2行, 図1 (ファミリー なし)	2, 3, 5-7, 8-12
		2, 3, 5-7, 8-12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23. 03. 2005	国際調査報告の発送日 05.04.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中澤 登 電話番号 03-3581-1101 内線 3423 4 E 3548

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 11-139803 A (大阪瓦斯株式会社) 1999. 05. 25, 段落【0003】、【0011】-【0013】 (ファミリーなし)	8-12
A	JP 04-350188 A (日本原子力研究所) 1992. 12. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-15
P, X	JP 2004-060041 A (株式会社荏原製作所) 2004. 02. 26, 全文 & US 0124095 A	1, 13, 14